

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Інженерно-фізичний факультет

Кафедра фізики металів

«На правах рукопису»

УДК 62-405

«До захисту допущено»

В.о. завідувача кафедри

_____ Є.В. Іващенко

«__» _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності 132 Матеріалознавство

на тему: «Особливості мартенситного перетворення в сплавах на основі Zr-Ta»

Виконала:

студентка II курсу, групи ФМ-71мн

Безсмертна Ольга Станіславівна

Керівник:

к.т.н., доц.

Демченко Л.Д.

Консультант з експериментальної частини:

інж. I кат.,

Кедровський С.М.

Консультант з охорони праці та безпеки в надзвичайних ситуаціях:

професор, д.т.н.,

Левченко О.Г.

Консультант із питань нормоконтролю:

асистент КФМ,

Шаповалова Н.А.

Рецензент:

к.т.н., доцент кафедри МТО

Бобіна М. М.

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
запозичень з праць інших авторів без відповідних
посилань.

Студентка _____

Київ – 2019 року

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Інженерно-фізичний факультет
Кафедра фізики металів

Рівень вищої освіти – другий (магістерський) за освітньо-науковою програмою
Спеціальність (спеціалізація) – 132 «Матеріалознавство» («Металофізичні процеси та їх комп'ютерне моделювання»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Є.В. Іващенко

«___» _____ 20__ р.

ЗАВДАННЯ
на магістерську дисертацію студенту
Безсмертній Ользі Станіславівні

1. Тема дисертації «Особливості мартенситного перетворення в сплавах на основі Zr-Ta», науковий керівник дисертації Демченко Леся Дмитрівна, к.т.н., доцент, затверджені наказом по університету від «19» березня 2019 р. № 929-с

2. Термін подання студентом дисертації _____

3. Об'єкт дослідження: процеси фазоутворення та прояву функціональних властивостей в загартованих сплавах системи Zr-Ta.

4. Предмет дослідження загартовані сплави у трьох концентраціях – $Zr_{86}Ta_{14}$, $Zr_{90}Ta_{10}$, $Zr_{94}Ta_6$ (склад вказаний у ат. %)

5. Перелік завдань, які потрібно розробити: визначення фазового складу загартованих сплавів системи Zr-Ta, дослідження сплавів на протікання мартенситного перетворення та наявності ефекту пам'яті форми.

6. Орієнтовний перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: 39 рисунків, 1 презентація.

7. Орієнтовний перелік публікацій:

- стаття «Formation of Hard Magnetic FePt Based Films on Amorphous Silicon Oxide and Sapphire Substrates by RTA» / M. N. Shamis, M. Yu. Verbytska, O. S. Bezsmertna, A. P. Burmak, S. I. Sidorenko, T. I. Verbytska, Yu. M. Makogon / За

матеріалами конференції 2019 IEEE 39th International Conference on ELECTRONICS AND NANOTECHNOLOGY (ELNANO) / ISBN: 978-1-7281-2064-5, с. 278-281;

- участь у 7 наукових конференціях.

8. Консультанти розділів дисертації*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Експериментальна частина	Кедровський С.М., інж. I кат.		
Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях	Левченко О.Г., професор, д.т.н.		
Нормоконтроль	Шаповалова Н.А., асистент КФМ		

9. Дата видачі завдання _____

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1	Видача завдання	10.09.2018	
2	Огляд літератури	11.09.2018 – 1.09.2019	
3	Освоєння методик дослідження	1.10.2018 – 1.04.2019	
4	Виконання експериментальних досліджень	1.12.2018 – 1.03.2019	
5	Отримання результатів, їх аналіз	1.12.2018 – 1.04.2019	
6	Написання літературного огляду	10.09.2018 – 1.12.2018	
7	Оформлення ілюстративного матеріалу	1.12.2018 – 1.05.2019	
8	Оформлення роботи	1.03.2019 – 15.05.2019	
9	Захист на засіданні ЕК	21.05.2019	

Студент

Безсмертна О.С.

Науковий керівник дисертації

Демченко Л. Д.

* Якщо визначені консультанти. Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

РЕФЕРАТ

Магістерська дисертація: 87 сторінок, 39 рисунків, 16 таблиць, 89 джерел.

МАРТЕНСИТНЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ЕФЕКТ ПАМ'ЯТІ ФОРМИ, СИСТЕМА Zr-Ta, ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ, БІОСУМІСНІСТЬ.

Актуальність теми: створення сплавів з ефектом пам'яті форми, що складаються повністю з біоінертних компонентів, дозволить уникнути небажаних алергічних реакцій при контакті з організмом людини.

Мета роботи: дослідження параметрів мартенситного перетворення в загартованих сплавах системи Zr-Ta, перевірка наявності функціональних характеристик в досліджуваних матеріалах, а саме ефекту пам'яті форми.

Об'єкт дослідження: процеси фазоутворення та прояву функціональних властивостей в загартованих сплавах системи Zr-Ta.

Предмет дослідження: загартовані сплави системи Zr-Ta у трьох концентраціях: $Zr_{86}Ta_{14}$, $Zr_{90}Ta_{10}$, $Zr_{94}Ta_6$ (склад вказаний у ат. %).

Методи дослідження: хімічний аналіз, оптична мікроскопія, рентгенографічний структурний фазовий аналіз, мікродюрOMETричний аналіз, вимірювання величини накопичення та відновлення деформації методом трьохточкового вигину.

Наукова новизна одержаних результатів: отримано нові знання про функціональні властивості загартованих сплавів системи Zr-Ta.

ABSTRACT

Master's thesis: 87 pages, 39 figures, 16 tables, 89 sources.

MARTENSITIC TRANSFORMATION, SHAPE-MEMORY EFFECT, Zr-Ta ALLOYS, FUNCTIONAL MATERIALS, BIOCOMPATIBILITY.

Actuality of theme: creation of SME-alloys, which contain only bioinert components, will avoid unwanted allergic reactions during contact with the human organism.

Purpose of the work: investigation of Zr-Ta system on the presence of shape-memory effect and determination of characteristic temperatures of martensitic transformation.

Object of research: processes of phase formation in Zr-Ta alloys and demonstration of functional properties in quenched of Zr-Ta system alloys.

Subject of research: quenched Zr-Ta alloys in concentration of Ta equal 14, 10 and 6 at.%.

Research Methods: chemical analysis, optical microscopy, x-ray diffraction analysis, microhardness analysis, determination of the functional properties by means of three-point bending method.

Scientific novelty of the obtained results: new information about functional properties of quenched Zr-Ta alloys was obtained.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ	8
ВСТУП	9
1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	10
1.1 Основні поняття про мартенситні фазові перетворення	10
1.1.1 Мартенситні перетворення атермічного та ізотермічного типу	14
1.1.2 Термопружні та нетермопружні мартенситні перетворення	15
1.1.3 Оборотноість мартенситного перетворення	15
1.1.4 Ефекти, що супроводжують мартенситне перетворення	16
1.2 Ефект пам'яті форми	17
1.2.1 Історія та розвиток технологій сплавів з ЕПФ	17
1.2.2 Принцип реалізації явища ефекту пам'яті форми	19
1.2.3 Класифікація видів ЕПФ	22
1.2.4 Застосування сплавів, що зазнають ЕПФ	24
1.2.4.1 Сплави з ефектом пам'яті форми у медицині	26
1.2.4.2 Проблеми використання сплаву TiNi у медицині	26
1.3 Загальні відомості про Zr та Ta, їх сумісність з організмом людини	27
1.4 Фазові перетворення в системі Zr-Ta	29
1.5 Висновки до розділу 1	31
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	32
2.1 Виготовлення сплавів та підготовка зразків для дослідження	32
2.2 Хімічний аналіз	32
2.3 Термічна обробка зразків	32
2.4 Оптична мікроскопія	33
2.5 Рентгенофазові дослідження	34
2.5.1 Пошук інформації в базах даних	34
2.6 Методика проведення мікродюрOMETричного аналізу	35
2.7 Методика дослідження параметрів ЕПФ	37
2.8 Висновки до розділу 2	40

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	41
3.1 Уточнення хімічного складу зразків	41
3.2 Результати мікроструктурних досліджень	42
3.2.1 Мікроструктура сплаву $Zr_{86}Ta_{14}$	42
3.2.2 Мікроструктура сплаву $Zr_{90}Ta_{10}$	43
3.2.3 Мікроструктура сплаву $Zr_{94}Ta_6$	44
3.3 Результати рентгенофазового аналізу	47
3.4 МікродюрOMETричні дослідження	49
3.5. Визначення характеристикних точок мартенситного перетворення	54
3.6 Висновки до розділу 3	57
4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ	58
4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів (ШНВФ)	58
4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці	59
4.2.1 Вимоги до технологічних процесів	59
4.2.2 Вимоги до виробничих приміщень	59
4.2.3 Вимоги до організації робочих місць	63
4.2.4. Вимоги до вентиляції	63
4.2.5 Загальні вимоги електробезпеки	64
4.2.6 Захист від теплового випромінювання	65
4.3 Розрахунок продуктивної вентиляційної системи	66
4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях	78
4.4.1 Пожежна безпека	68
4.4.2 Безпека в аварійних ситуаціях	69
4.5 Висновки для розділу 4	69
5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП ПРОЕКТУ	71
5.1 Опис ідеї проекту	71
5.2 Висновки до розділу 5	77
ВИСНОВКИ	78
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	80

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ ТА СКОРОЧЕНЬ

ЕПФ – ефект пам'яті форми;

МП – мартенситне перетворення;

A_F – кінець оберненого перетворення;

A_S – початок оберненого перетворення;

M_D – температура утворення мартенситу деформації;

M_F – кінець прямого перетворення;

M_S – початок прямого перетворення;

ШНВФ – шкідливі і небезпечні виробничі фактори.

ВСТУП

Створення матеріалів з наперед заданими властивостями є важливою задачею, без якої неможливий розвиток сучасного суспільства. Задля втілення новітніх технічних розробок в життя необхідні глибокі матеріалознавчі знання. Важливим питанням на сьогоднішній день є створення так званих smart-матеріалів (або розумних, інтелектуальних матеріалів) – матеріалів, які володіють однією або декількома фізико-механічними характеристиками, що можуть суттєво змінюватися під впливом зовнішніх факторів, наприклад, таких як тиск, температура, електричне або магнітне поля тощо. До класу таких матеріалів відносяться сплави з ефектом пам'яті форми (ЕПФ), які вже знайшли широке промислове застосування. Однією з найбільш важливих галузей, де сплави з ЕПФ широко використовують, є медицина. Але для медичного використання такі матеріали повинні задовольняти ряду вимог. Насамперед – це біосумісність, і актуальним завданням є розробка таких біосумісних сплавів. Для вирішення цієї задачі можна піти шляхом використання початково сумісних з живим організмом елементів для виготовлення функціональних сплавів.

Дана магістерська дисертація є продовженням досліджень сплавів функціонального призначення, виготовлених з біосумісних елементів титанової групи, що проводяться у Інституті Металофізики ім. Г.В. Курдюмова. Очікується, що система Zr-Ta може бути подібна за своїми властивостями до вже добре вивченої системи Ti-Nb та Zr-Nb, сплави яких вже відомі наявністю функціональних властивостей [1].

Мета даної роботи – дослідження сплавів на основі Zr-Ta на наявність протікання мартенситного перетворення, ефекту пам'яті форми, та впливу концентрації танталу на функціональні властивості.

Об'єктом дослідження є сплави з концентраційними співвідношеннями $Zr_{86}Ta_{14}$, $Zr_{90}Ta_{10}$ та $Zr_{94}Ta_6$, склад зазначений у ат. %.

1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Основні поняття про мартенситні фазові перетворення

В основі явища ефекту пам'яті форми лежить фазовий перехід - мартенситне перетворення (МП). Під ефектом пам'яті форми розуміють здатність матеріалу усувати в процесі оберненого мартенситного перетворення отриману у мартенситному стані деформацію.

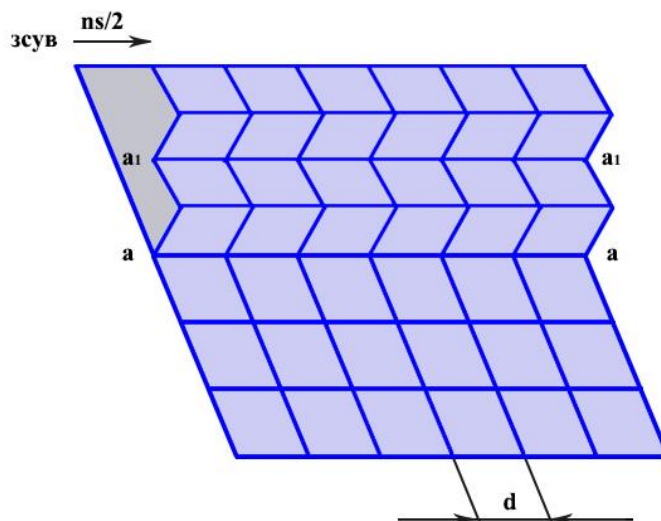
Практично всі основні напрямки дослідження механізму, кінетики та особливостей мартенситного перетворення були викладені в роботах академіка Георгія В'ячеславовича Курдюмова. В 1936 році Г.В. Курдюмов на основі узагальнених експериментальних результатів дав наступне визначення мартенситного перетворення:

«Мартенситне перетворення полягає у закономірній перебудові ґратки, при якій атоми не обмінюються місцями, а зміщують одне відносно одного на відстані, що не перевищують міжатомні» [2].

Мартенситне перетворення можна описати як перетворення ґратки за допомогою деформації зсуву на основі кооперативного руху атомів [3]. Під мартенситним перетворенням розуміють особливий вид фазового перетворення у твердому тілі, який протікає по бездифузійному, зсувному механізму, який називають мартенситним, а під мартенситом розуміють продукт такого перетворення [4]. При утворенні лінзоподібних або пластинчастих областей у вихідній фазі атоми рухаються не окремо один від одного, а як єдиний комплекс, деформація зсуву здійснюється «ряд за рядом», у результаті чого відбувається перебудова ґратки вихідної фази (яку називають аустенітною) у ґратку мартенситу. У результаті такого кооперативного руху зберігається однозначна відповідність між вузлами вихідної фази та ґраткою мартенситу.

Схема даного процесу показана на рис. 1.1. У вихідній ґратці, що має характерну відстань між сусідніми атомами d (параметр ґратки), по площині ковзання aa відбувається зсув на вектор s у кожному шарі кристала, у n -му шарі

зсув дорівнює $ns/2$. Продукт зсуву має інакшу кристалічну будову, ніж кристал, з якого він виник. З цього випливає, що нова фаза, що виникла, повинна мати іншу енергію. Якщо початкова енергія менша, то виникає стимул для повернення новоутвореного кристалу в початковий стан.



d – відстань між сусідніми атомами, aa – перша площина зсуву, a_1a_1 – друга площина зсуву

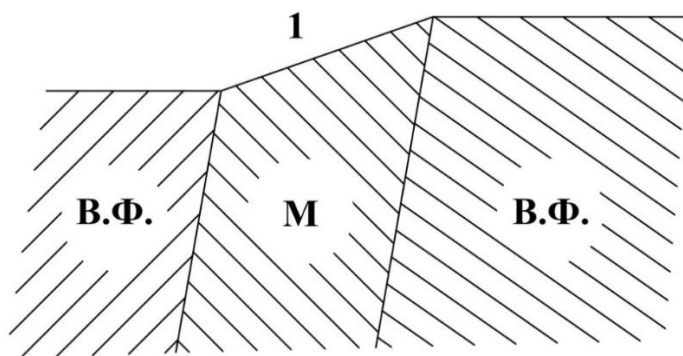
Рисунок 1.1 – Схема процесу мартенситного перетворення [5]

Даний механізм дуже схожий на процес механічного двійникування [5], але вони відрізняються тим, що при двійникуванні зсув дорівнює величині ns і відбувається у кожній сусідній площині, а при мартенситному перетворенні зсув відбувається чергуванням через площину.

Коло матеріалів, які зазнають мартенситного перетворення, дуже широке. Чистими металами, що зазнають такого фазового перетворення, є Fe, Co, Ti, U, Li, Na, Zr, Ce, Tl та ін; функціональними є багато сплавів на їх основі, наприклад, Fe-Ni, Fe-Mn, Ti-Mo, Ti-Ni, Ti-Zr, Ti-Cr, Ti-Fe, U-Cr, Li-Mg, Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Sn, Au-Cd, Mn-Cu, Co-Ni, In-Tl та багато інших. Продуктами МП можуть бути як термодинамічно стабільні фази (у разі перетворення в чистих металах), так і метастабільні фази (мартенсит сталі, мартенсит фази сплавів Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn, Ti-Ni тощо) [6].

Фізичний механізм утворення мартенситної фази принципово відрізняється від механізмів інших процесів. На відміну від дифузійних процесів, які відбуваються з малою швидкістю, мартенситне перетворення є бездифузійним, атоми переміщуються з великою швидкістю (швидкість процесу сягає швидкості розповсюдження звуку у даному матеріалі).

Також важливою особливістю мартенситного перетворення є те, що воно характеризується поверхневим рельєфом (рис.1.2). Утворену площину називають площиною габітусу - це поверхня розділу між вихідною і мартенситною фазами, тобто площина зсуву, що сформувалась внаслідок перетворення.



1 – поверхня зразка, В.Ф. – вихідна фаза, М – мартенситна фаза

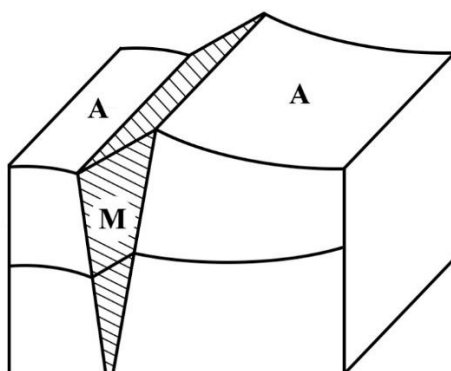
Рисунок 1.2 – Схема утвореної площини габітусу внаслідок мартенситного перетворення [3]

Якщо зразок, перетворення у якому починається при температурі нижче за кімнатну, відполірувати при кімнатній температурі у стані вихідної фази і отримати гладку поверхню, а потім охолодити до температури, нижчу за кімнатну (викликавши таким чином мартенситне перетворення), то на поверхні виникає рельєф, утворений внаслідок утворення мартенситної фази (рис.1.3 а, б).

Мартенситна фаза утворюється у вигляді різноманітних морфологічних форм: голчатих або списоподібних кристалів, тонких та широких пластин, рейок, їх комбінацій.



а



б

а – рельєф, що виник на поверхні шліфа у результаті мартенситного перетворення; б – схематичне зображення рельєфу на поверхні зразка; А – вихідна (аустенітна) фаза; М – мартенситна фаза

Рисунок 1.3 – Мікрофотографія та схема рельєфу, що виник на поверхні шліфа у результаті мартенситного перетворення [4]

Отже, зробивши висновок можна виділити такі особливості мартенситного перетворення (МП):

а) мартенситне перетворення є бездифузійним. При перетворенні зберігається концентрація елементів сплаву як у вихідній, так і в новоутвореній (мартенситній) фазі;

б) між ґратками вихідної та мартенситної фази існують певні орієнтаційні співвідношення, що характеризуються закономірною взаємною орієнтацією визначених (частіше за все з низькими індексами) площин та напрямків цих кристалічних структур.

Перетворення «вихідна фаза → мартенситна фаза» починається при

температурі M_S , що розташована нижче певної температури рівноваги двох фаз T_0 , і закінчується при деякій температурі M_F , тобто протікає в області температур $M_S - M_F$. По мірі охолодження кількість нової мартенситної фази збільшується, вона залежить від температури, а не від часу перебування при даній температурі (окрім ізотермічного МП). При зупинці охолодження МП швидко затухає. Для продовження перетворення необхідне подальше зниження температури. Обернене перетворення «Мартенситна фаза \rightarrow вихідна фаза» при нагріві починається при температурі A_S і закінчується при температурі A_F , тобто також протікає в деякій області температур, що розташована вище T_0 ; Температура початку перетворення не залежить від швидкості охолодження.

Також слід зазначити, що у ґратці мартенситної фази завжди існують дефекти внаслідок додаткової деформації ковзання та/або двійникування [3]. Таку додаткову деформацію називають деформацією з інваріантною ґраткою. За допомогою електронного мікроскопу можна виявити наслідки такої деформації – дислокації, дефекти пакування та двійникові дефекти.

Слід відмітити, що для перетворення вихідної фази в мартенситну необхідно, щоб хімічна вільна енергія мартенситної фази була нижча, ніж відповідна енергія вихідної фази. Однак для протікання перетворення необхідна залишкова вільна енергія нехімічної природи, наприклад, енергія деформації перетворення, тому, якщо різниця хімічних вільних енергій двох фаз не перевищує вказаної вільної енергії нехімічної природи, то перетворення не починається.

1.1.1 Мартенситні перетворення атермічного та ізотермічного типу

Всі мартенситні перетворення за кінетикою виникнення (в залежності від температури та часу) можна поділити на атермічні та ізотермічні [7]:

а) МП атермічного типу не залежить від швидкості охолодження, його неможливо затримати найвищими швидкостями охолодження, а при зупинці охолодження перетворення швидко затухає. Атермічне МП має чітко визначені температури початку і кінця прямого (M_S , M_F) та зворотного (A_S , A_F) перетворення, тобто воно протікає у певному визначеному інтервалі температур. МП цього типу

характерне для більшості сплавів. В деяких з них (наприклад, Fe-Ni-C та Fe-Ni-Cu) в точці (як правило, значно нижчій за кімнатну температуру) може виникати одразу велика кількість мартенситу (до 50 % та більше). Таке перетворення називають вибуховим;

б) МП ізотермічного типу характеризується тим, що утворення мартенситу відбувається при постійній температурі, швидкість такого мартенситного перетворення залежить від температури. Також слід відмітити, що за допомогою швидкого охолодження МП можна зупинити, а наступним нагрівом – відновити [4].

Необхідно зазначити, що у окремих сплавах можна спостерігати накладання цих двох видів МП, або їх чергування.

1.1.2 Термопружні та нетермопружні мартенситні перетворення

Незалежно від того, відбувається перетворення по атермічному чи ізотермічному типу, окремі кристали мартенситу виникають і ростуть з дуже високою швидкістю. Навіть при зниженні температури чи з плином часу швидкість росту кристала не збільшується. Такий механізм називається нетермопружним.

Термопружне мартенситне перетворення – це одночасно структурний фазовий перехід і геометрично зворотна деформація кристалічної ґратки [8]. Під термопружним перетворенням розуміють таке МП, при якому кристали мартенситу, що виникли, змінюють свої розміри, узгоджуючись зі зміною температури, і цей процес є оберненим: кристали неперервно ростуть з пониженням температури, а також зменшують свої розміри і, врешті, взагалі зникають з підвищенням температури [9]. Саме такий вид МП грає основну роль в прояві ефекту пам'яті форми.

1.1.3 Оборотність мартенситного перетворення

Одною з характеристик мартенситного перетворення, що грає основну роль в ефекті пам'яті форми і відновлення вихідного стану, є так звана оборотність МП. Під оборотністю МП слід розуміти протікання прямого переходу при охолодженні

або накладанні зовнішніх напружень і оберненого перетворення у вихідну фазу при нагріві або знятті напруження. У результаті оберненого переходу може відбуватися повне або неповне відновлення початкового стану. Існування того чи іншого варіанту повернення форми залежить від того, чи наслідую кінцева фаза від мартенситної різноманітні дефекти (високий ступінь щільності дислокацій, їх скупчень, вакансій та ін.). Термопружні кристали мартенситну містять високу щільність таких дефектів, як двійники, дефекти пакування, які повністю анігілюються при оберненому переході у вихідну фазу. Такі дефекти виникають внаслідок неоднорідного зсуву, що обумовлений самим механізмом МП. Така анігіляція обумовлена повною кристалографічною оборотністю мартенситного перетворення [9, 10].

Важливу роль в оборотності мартенситних перетворень також відіграють стан та рухливість міжфазних границь.

1.1.4 Ефекти, що супроводжують мартенситне перетворення

В сплавах, які зазнають мартенситного перетворення, найбільш практично важливими особливостями їх механічної поведінки, є наступні ефекти:

а) надпружність – це здатність матеріалу, підданого навантаженню до напруження, що значно перевищує границю текучості, повністю відновлювати свою форму після зняття навантаження. Надпружність спостерігається в області температур між початком прямого мартенситного перетворення M_S і кінцем оберненого мартенситного перетворення A_F ;

б) надпластичність – здатність матеріалу зазнавати значної пластичної деформації ($\delta = 10^2 \% \div 10^3 \%$) в певних умовах при малому опорі деформуванню. Це явище протікає в інтервалі температур початку прямого мартенситного перетворення M_S до температури початку утворення мартенситу деформації M_D ;

в) ефект зворотного запам'ятовування форми, який виникає при певних умовах в ненавантаженому, але попередньо підготованому стані, при термоциклюванні в температурному діапазоні прямого та зворотного мартенситного перетворень ($M_F - M_S$ і $A_S - A_F$);

г) зростання внутрішнього тертя порівняно з вихідним станом матеріалу, висока демпфуюча здатність.

1.2 Ефект пам'яті форми

Загальною особливістю всіх інтелектуальних матеріалів є здатність перетворювати один вид енергії в інший [11]. Наприклад, п'єзоелектричні матеріали можуть перетворювати механічну енергію в електричну і навпаки. Ключовим фактором для практичного застосування інтелектуальних матеріалів є те, що цим перетворенням енергії можна керувати. Саме тому матеріали, що здатні реагувати на зміну навколишнього середовища контрольованим способом, і називають інтелектуальними.

Ефектом пам'яті форми називають здатність деяких металів або сплавів повертатися до вихідної форми при нагріві після деформації. Такі матеріали перетворюють механічну енергію на теплову і навпаки.

Теоретичні та експериментальні дослідження, що були проведені після відкриття явища ЕПФ, показали, що ЕПФ потрібно розглядати в більш широкому плані як комплекс ефектів непружної поведінки, який пов'язаний зі здатністю матеріалу повертати накопичену в процесі термомеханічного або механічного впливу значну по величині деформацію.

1.2.1 Історія та розвиток технологій сплавів з ЕПФ

Відкриття ефекту пам'яті форми відбулося в 1932 році шведським дослідником Арне Оландером, який вперше помітив таку властивість у золото-кадмієвих сплавах. У 1938 році Гренінгер і Моредієн спостерігали утворення і зникнення мартенситної фази за рахунок зменшення та збільшення температури сплаву Cu-Zn. Однак технологічного застосування це явище набуло майже 30 років потому.

Динаміку розвитку матеріалів з ефектом пам'яті форми можна простежити в діаграмі Сергія Мислова – автора унікальної електронної бібліотеки патентів

сплавів з ефектом пам'яті форми - “eSM@” (рис 1.4) [12]. 99 % всіх винаходів належать всього 10-ти країнам. Провідними країнами у загальній кількості національних патентів на сплави, вироби та пристрої з ЕПФ є: Японія (49,5 %), США (20,2 %), Китай (9,4 %), Росія (7,6 %), Канада (3,3 %), Німеччина (3,1 %), Корея (2,5 %), Франція (1,5 %), Великобританія (1,5 %), Австралія (1,4 %). Щорічно реєструється близько 280 патентів, а кількість запатентованих винаходів у світі зростає в середньому на 6 %. У Росії щорічно реєструється 30 патентів, кількість запатентованих винаходів зростає в середньому на 4 % [13]. Динаміка зростання кількості патентів у Японії, Китаї та США дуже різна. Можна побачити явний спад винахідницької активності в Японії та її розвиток у Китаї.

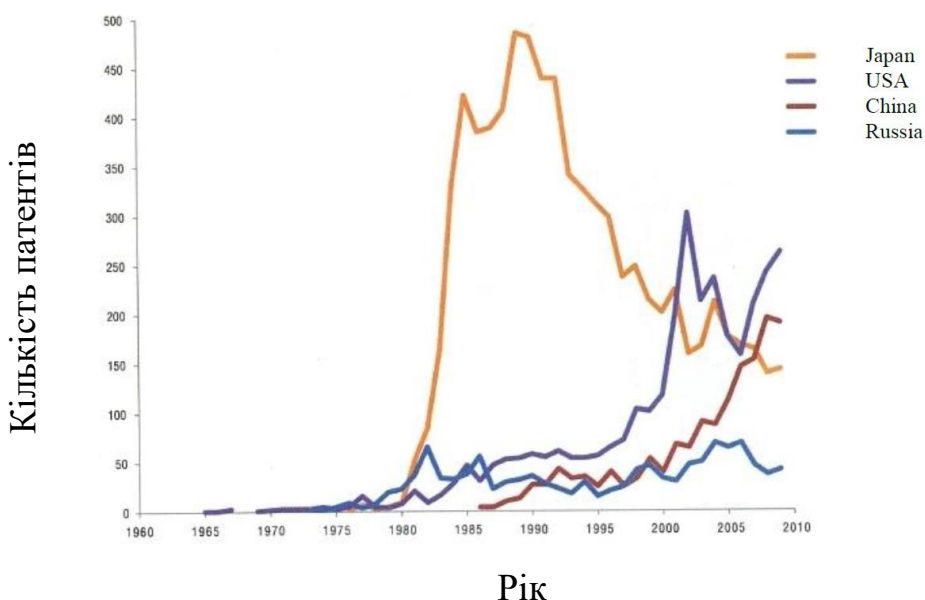


Рисунок 1.4 – Графік динаміки росту кількості зареєстрованих патентів основних країн-лідерів [13]

Інтерес до сплавів з ЕПФ за останні 50 років змінився від підйому до спаду, і згодом – знову до підйому (рис. 1.5). Перший пік прийшовся на 70-80 роки минулого століття після відкриття ЕПФ у сплаві TiNi у 1962 році (рис. 1.5) [13]. Проте у зв'язку зі складністю керування цими матеріалами, тому у 80-90 роках інтерес до сплавів з ЕПФ значно зменшився. У процесі довгих і кропітких досліджень, науковці досягли успіху й навчились керувати структурою та властивостями цих матеріалів та забезпечувати більшість вимог до них. Саме тому

він почав використовуватись більш широко в медицині і товарах народного вжитку.

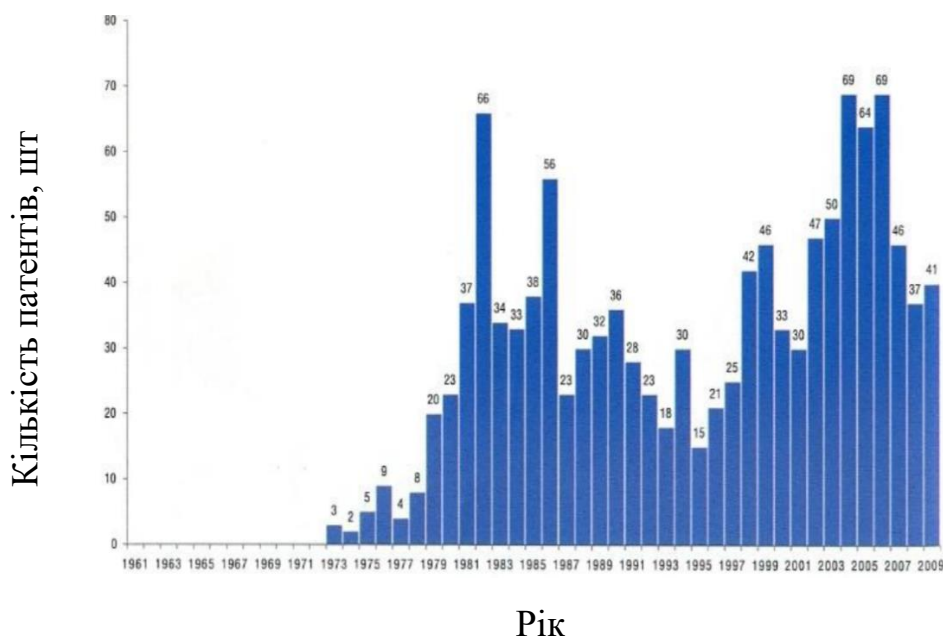


Рисунок 1.5 – Графік динаміки росту кількості зареєстрованих патентів у Радянському Союзі та Росії [13]

На початку 1958 року інженер-металург Лабораторії збройних ВМС США Уільям Дж. Бюлер почав проводити дослідження різноманітних сплавів, які можна було б застосовувати при виготовленні носового обтікача човнової ракети. Він визначив, що нікелево-титановий сплав володіє найвищою ударною міцністю та іншими корисними властивостями, такими як пружність, ковкість та втомна міцність. Бюлер дав сплаву назву «Нітинол» (Nitinol), склавши її з символів хімічних елементів нікеля (Ni) і титану (Ti), а також аббревіатури назви Лабораторії озброєнь (NOL) [14].

1.2.2 Принцип реалізації явища ефекту пам'яті форми

Принципову схему реалізації ефекту пам'яті форми показано на рис. 1.6.

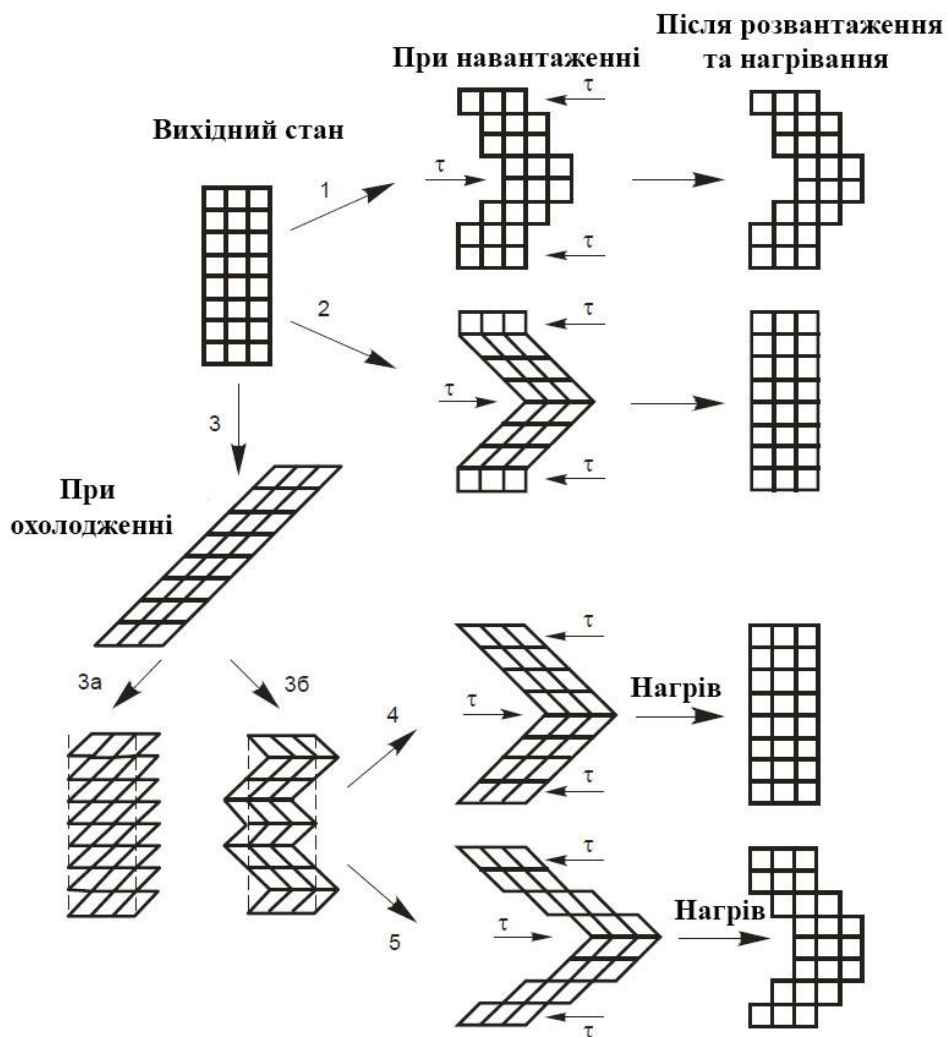


Рисунок 1.6 – Схема реалізації ЕПФ і надпружності при оберненому переході аустенітної кристалічної ґратки в мартенсит при зміні температури і деформації [15]

Припустимо, що високотемпературна фаза матеріалу має кубічну ґратку, яка на рис. 1.6. показана квадратами (цю фазу називають аустенітною). Якщо матеріал з такою структурою зазнає деформації при температурах, значно вищих за температуру перетворення, то його перетворення відбувається за пружним механізмом, поки не будуть досягнуті напруження ковзання. Після цього утворення і рух дислокацій безповоротно змінює форму кристалу (рис.1.6, схема 1). Після розвантаження і наступного нагрівання змінена форма зберігається.

При охолодженні кристалу нижче за температуру M_s починається, а нижче M_F закінчується перетворення аустеніту в мартенсит, кристалічну ґратку якого на

рис. 1.6. показано паралелограмами. Так як кристал аустеніту переходить у кристал мартенситу у «оточенні» інших таких же кристалів, тому його форма не може значно змінитися. Через це кристал мартенситу зазнає додаткової акомодативної деформації ковзанням (рис. 1.6, схема 3а) або двійникуванням (рис. 1.6, схема 3б).

Для забезпечення повного повернення деформації при реалізації ЕПФ необхідно, щоб всі деформаційні процеси були механічно зворотними, що передбачає відсутність дислокаційного ковзання як способу акомодативної деформації при мартенситному перетворенні.

Якщо при зовнішньому навантаженні деформація мартенситного кристалу реалізується по механізму двійникування, то при наступному нагріві після розвантаження через обернене мартенситне перетворення відбувається повне відновлення форми вихідного кристалу аустеніту (рис. 1.6, схема 4). В цьому випадку процес прямого та оберненого перетворення атоми кристалу зберігають сусідство один з одним.

Якщо деформація мартенситу здійснюється механізмом ковзання, то при оберненому перетворенні знову необхідна деформація для збереження форми кристалу аустеніту. Якщо деформація кристалу мартенситу відбувається по механізму ковзання, повністю відновити форму кристалу аустеніту неможливо (рис. 1.6, схема 5). Саме тому ЕПФ буде повністю реалізуватися в тому випадку, коли матеріал деформується по механізмам двійникування.

Якщо навантажити кристал аустеніту при температурі, вищій за температуру M_s , в кристалі виникають напруження, які, згідно з рівнянням Клаузіуса-Клапейрона підвищують температуру M_s . Вона може досягнути температури, при якій відбувається навантаження кристалу, і він зазнає перетворення у мартенсит. Так як кристал мартенситу має більш низьку симетрію кристалічної ґратки, то ґратка аустеніту, представлена на рис. 1.6 у вигляді квадратів, трансформується в мартенситну ґратку, зображену на рисунку у вигляді паралелограмів (рис. 1.6, схема 2). Якщо кристал розвантажити, то температура M_s знову може стати нижчою за температуру навантаження. В тому випадку, якщо ця температура вища A_F , то мартенсит зазнає переходу в аустеніт. При цьому форма кристалу аустеніту

повністю повернеться до вихідної (рис. 1.6, схема 2). Це явище носить назву надпружність.

Ступінь відновлення форми визначається багатьма факторами. В сплавах, в яких відбувається термопружне МП, відновлення форми практично повне, але є винятки. За міру відновлення зазвичай вибирають величину R :

$$R = \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_{\Pi}} \cdot 100\% , \quad (1.1)$$

де ε_{Π} – повна деформація, зумовлена МП під впливом прикладених напруг;

$\varepsilon_B = \varepsilon_{\Pi} - \varepsilon_{\text{зал}}$ – деформація, що відновлюється при нагріві вище A_f ;

$\varepsilon_{\text{зал}}$ – незворотна частина деформації, що зберігається після нагріву вище A_f .

1.2.3 Класифікація видів ЕПФ

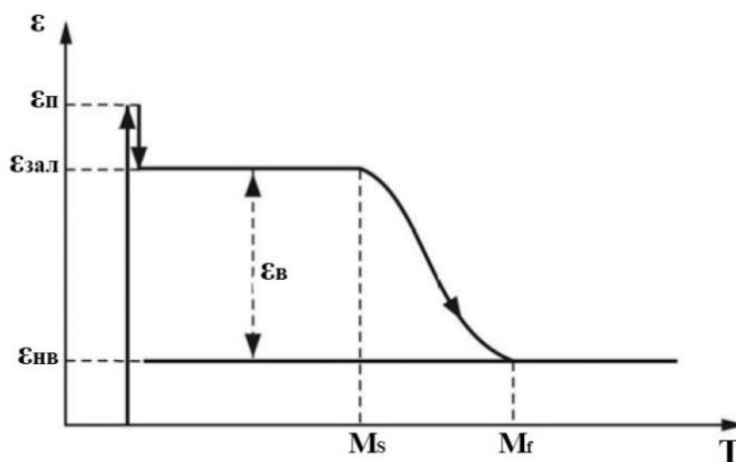
Виділяють наступні види ефекту пам'яті форми:

а) односторонній, або незворотній ЕПФ.

Класичним варіантом одностороннього ЕПФ є повернення форми при нагріві, після деформації зразків зі структурою атермічного мартенситу ($T_d < M_K$) або мартенситу напруження ($A_K > T_d > M_N$). Іншим варіантом необоротного ЕПФ є ефект, при якому накопичення деформації відбувається за рахунок пластичності мартенситного перетворення при охолодженні в інтервалі $M_N - M_K$ в присутності зовнішніх напружень (рис. 1.7).

б) оборотній ЕПФ.

Також в літературі можна зустріти назви «двосторонній ЕПФ», «двонаправлений ЕПФ». Цей ефект реалізується при багатократному термоциклюванні через інтервал протікання ЕПФ (рис. 1.8). Існує два способи наведення оборотної при термоциклюванні деформації.



$\epsilon_{\text{в}}$ – відновлена деформація; $\epsilon_{\text{п}}$ – прикладена деформація; $\epsilon_{\text{зал}}$ – залишкова деформація; $\epsilon_{\text{нв}}$ – не відновлена деформація

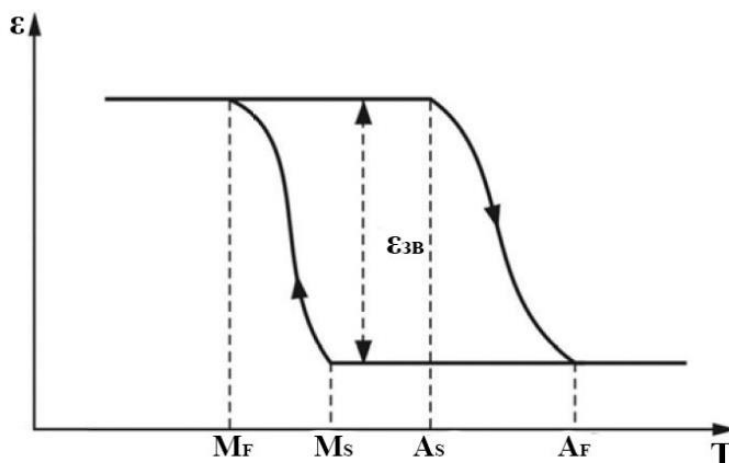
Рисунок 1.7 – Схема реалізації одностороннього ЕПФ [15]

Перший спосіб полягає у термоциклюванні в умовах дії зовнішньої напруги, коли накопичена за рахунок реалізації пластичності прямого МП деформація повністю або частково повертається при нагріванні при дії такої ж напруги. При такій схемі можлива значна (до 100 %) зворотна деформація, величина якої, проте, зменшується зі збільшенням термоциклів.

Другий спосіб полягає в попередньому впливі на матеріал, внаслідок якого створюються внутрішні орієнтовані напруги, забезпечують реалізацію пластичності МП і повернення накопиченої деформації при зворотному МП.

Внутрішні напруги можуть бути викликані:

- а) пластичною деформацією матеріалу в мартенситному стані або стані вихідної фази;
- б) одноразовим нагріванням або охолодженням під постійною напругою через інтервал прямого і зворотного МП;
- в) термоциклюванням під напругою через інтервал прямого і зворотного МП;
- г) утворенням дисперсних виділень в початковій фазі з подальшою пластичною деформацією.



$\epsilon_{зв}$ – величина зворотного відновлення форми

Рисунок 1.8 – Схема реалізації оборотного ЕПФ [15]

До матеріалів, в яких відбувається повне відновлення вихідної форми при нагріві, відносяться сплави на основі міді, леговані деякими елементами (Cu-Al-[Ni, Mn, Co, Fe], Cu-Zn-Al, Cu-Sn), сплави Ti-Ni і Ti-Ni-(Cr, Al, Fe, Cu) і деякі інші. Неповне (часткове) відновлення спостерігається в сплавах на основі заліза (Fe-Ni, Fe-Mn-[Si, Cr, Ni], Fe-Ni-Cr), в Co-Ni та в ряді інших сплавів.

Величина повністю оберненої деформації, зумовленої МП під впливом прикладеного навантаження може складати 8 % -10 %, в деяких сплавах, наприклад Cu-Al, за рахунок всіх можливих видів деформації, пов'язаних з МП – 28 %.

Ефект пам'яті форми був відкритий в сплавах, в яких МП володіє високим гістерезисом, наприклад в сплавах на основі заліза, кобальту та ін. Однак в цих сплавах форма при нагріві відновлювалась лише частково [3].

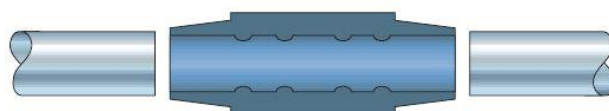
1.2.4 Застосування сплавів, що зазнають ЕПФ

Одним з перших промислових застосувань сплавів з ЕПФ є термоусадочні трубні з'єднувальні муфти CryoFit (рис. 1.8), що були розроблені в 1969 році для з'єднання трубопроводів гідравлічної системи літака-винищувача F-14.

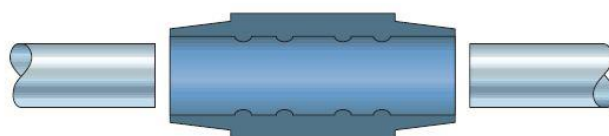


Рисунок 1.8 – З'єднувальна муфта CryoFit [16]

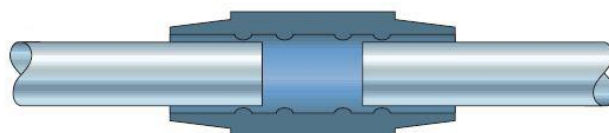
Муфту піддають механічній обробці при температурі навколишнього середовища до тих пір, поки її внутрішній діаметр не стане трохи меншим зовнішнього діаметра труб, котрі необхідно з'єднати (рис. 1.9, а).



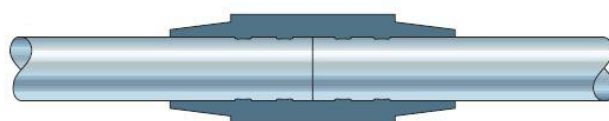
а



б



в



г

Рисунок 1.9 – Принцип роботи термоусадочної муфти [16]

Згодом муфту охолоджують у рідкому азоті і механічно розтягують так, щоб її внутрішній діаметр був дещо більшим за зовнішній діаметр труб (рис. 1.9, б). Розтягнуту муфту легко насадити на кінці труб (рис. 1.9, в). Муфту встановлюють в необхідне положення і залишають нагріватися до температури навколишнього середовища. В процесі нагріву вона стискається до свого початкового меншого діаметру, в результаті чого відбувається щільне з'єднання (рис. 1.9, г).

1.2.4.1 Сплави з ефектом пам'яті форми у медицині

Нині асортимент медико-біологічних матеріалів для застосування у клінічній практиці невпинно розширюється [16, 17-23]. Найбільшим попитом користуються надпружні матеріали саме з пам'яттю форми. Розробки у даному напрямку знаходяться на межі медичних та технічних наук.

Використання сплавів з ЕПФ у біологічній області шляхом імплантації ортодонтичного пристрою з псевдопружного сплаву вперше відбулось на початку 70-х років XX століття. Найуспішнішими сферами застосування матеріалів з ЕПФ є: зубне протезування, стентування, ортопедія, нейрохірургія, судинна хірургія, сердечні клапани, виготовлення медичних інструментів [24-35]. Саме тому медичне матеріалознавство являє собою окремий і особливий розділ сучасного матеріалознавства.

1.2.4.2 Проблеми використання TiNi у медицині

Одним з найвідоміших сплавів з ефектом пам'яті форми, що застосовують у медицині, є TiNi (нітинол), що в середньому містить 50 % Ni та 50 % Ti. Проте найбільшим недоліком цього матеріалу є те, що нікелю, який міститься сплаві, притаманна низька біологічна сумісність [36]. Проблема полягає у високій сприйнятливості до корозії у біологічних рідинах, високої відносної цитотоксичності (руйнування клітин) [37, 38], гемолітичній поведінці у формі часточок, генотоксичності, канцерогенності і потенційної мутагенності [39-44]. Цититоксичність нікелю і його сприятливість до корозії у сплавах, подібних до нітинолу, дещо нівелюється присутністю поверхневого шару TiO₂. Однак значно

істотнішими є відомості про мутагенність, генотоксичність і канцерогенність. Слід зазначити, що цитотоксичність – явище, залежне від концентрації, канцерогенність же стохастична, і навіть єдина ракова клітина здатна врешті породити фатальну пухлину. У зв'язку з цим слід запобігати присутності у будь-якому новому сплаві канцерогенних елементів, що є також цілковито не генотоксичними і немутагенними, позаяк ці властивості можуть ініціювати канцерогенність [45].

У країнах Євросоюзу обмежено вміст нікелю в продукції, що контактує зі шкірою людини [46]. Нікель включений до офіційного списку канцерогенних речовин [47]. Згідно п'ятої міжнародної класифікації канцерогенних речовин, нікель та його з'єднання (сульфат нікелю, комбінації оксиду та сульфід, монооксид, гідроксид) віднесені до першої групи, що об'єднує в собі речовини, канцерогенність яких доведена епідеміологічними даними.

1.3 Загальні відомості про Zr та Ta, їх сумісність з організмом людини

Перехідні 4d метали, до яких належить цирконій, порівняно з 3d металами (титан, хром, марганець, залізо, мідь, кобальт, ванадій), є менш поширеними у якості матеріалів імплантів, хоча подеколи застосовуються у стоматологічних операціях.

Цирконій є вельми перспективними металами для використання у медицині. Він є цілковито біосумісними, має низьку йонну цитотоксичність *in vitro*, відмінну біологічну сумісність *in vivo*, володіють високим супротивом корозії (вищою, ніж у титана), а також відсутня мутагенність и канцерогенність [48-53].

Цирконій – це хімічний елемент з атомним номером 40. Середній вміст цирконію у земній корі складає близько 200 г/т. Існує понад 40 мінералів, в яких цирконій знаходиться у формі окислів або солей. Найпоширенішими є циркон ($ZrSiO_4$) (67,1 % ZrO_2), бадделеїт (ZrO_2), а також складні мінерали евдіаліт $(Na, Ca)_5(Zr, Fe, Mn)[O, OH, Cl][Si_6O_{17}]$ та ін. У багатьох родовищах цирконій супроводжує Hf, який входить в мінералі циркона завдяки ізоморфному заміщенню атома Zr. Деякі фізико-хімічні характеристики цирконію вказані в табл. 1.1.

Таблиця 1.1 – Деякі фізико-хімічні характеристики Zr [54]

Атомна маса, г/моль	91,224(2)
Радіус атома, пм	160
Густина (при н.у.), г/см ³	6,506
Температура плавлення, °С	1852
Температура кипіння, °С	4737
Молярний об'єм, см ³ /моль	14,1
Структура кристалічної ґратки	гексагональна
Параметри ґратки, Å	a = 3,231; c = 5,148

Тантал є перехідним 5d елементом. У даній групі металів перспективними є декілька елементів, які виявляють відмінну біологічну сумісність, хоча деякі є абсолютно непридатними. До непридатних для використання у медицині належать такі елементи:

- вольфрам, який є надзвичайно нестійким до корозії, а його мікрочастинки виявляють генотоксичність. Підвищений вміст вольфраму у твердому розчині може стати джерелом канцерогенності і активізації лейкоїмії у дітей [55-57];
- осмій не є придатним до імплантів, бо утворює летючі й отруйні окиси [58];
- платина у складі солей є мутагенною, а деякі її органічні сполуки можуть виявляти канцерогенність, хоча ця ситуація певною мірою нівелюється високою стійкістю до корозії [59, 60].

Тантал є перспективним компонентом біосумісного сплаву, бо виявляє відмінний супротив корозії, низьку цитотоксичність та високу остеосумісність [61-63]. Проте було зафіксовано, що при імплантації тонкої фольги з чистого танталу спричиняє саркому [64, 65].

Тантал – це хімічний елемент з атомним номером 73. Тантал є доволі рідкісним металом, в земній корі на його частку припадає 0,0002 %. Відомо близько 20 власних мінералів танталу – манганотанталіт ($MnTa_2O_6$), колумбіт-танталіт

$((\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6)$, воджиніт $((\text{Ta}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Mn})_2\text{O}_4)$ та ін. Фізико-хімічні характеристики цирконію вказані в табл. 1.2.

Таблиця 1.2 – Деякі фізико-хімічні характеристики Та [66]

Атомна маса, г/моль	180,94788(2)
Радіус атома, пм	149
Густина (при н.у.), г/см ³	16,65
Температура плавлення, °С	3017
Температура кипіння, °С	5458
Молярний об'єм, см ³ /моль	10,9
Структура кристалічної ґратки	ОЦК
Параметри ґратки, Å	a = 3,310

1.4 Фазові перетворення в системі Zr-Ta

Діаграма стану системи Zr-Ta (рис. 1.10) була побудована авторами в роботі [68], згодом у роботі [69] було проведено повторне дослідження системи з використанням більш чистих матеріалів.

Між Та та β -Zr існує неперервний ряд твердих розчинів з ОЦК структурою, які розплавляються з пологим мінімумом при 1875 °С і ~ 85 ат. % Та. При більш низькій температурі відбувається розпад ОЦК твердих розчинів на дві ізоструктурні фази; критична точка бінодальної кривої розташована при 1775 °С і 33 ат. % Zr. Добавки Та знижують температуру $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення Zr; монотектоїдна реакція $(\beta\text{Zr}) = (\alpha\text{Zr}) + (\text{Ta})$ протікає при 785 °С і 95,5 ат.% Zr. При монотектоїдній температурі максимальна розчинність Zr в Та складає 6,5 ат.%; максимальна розчинність Та в αZr становить близько 2,5 ат.%. З пониженням температури взаємна розчинність Zr і Та зменшується.

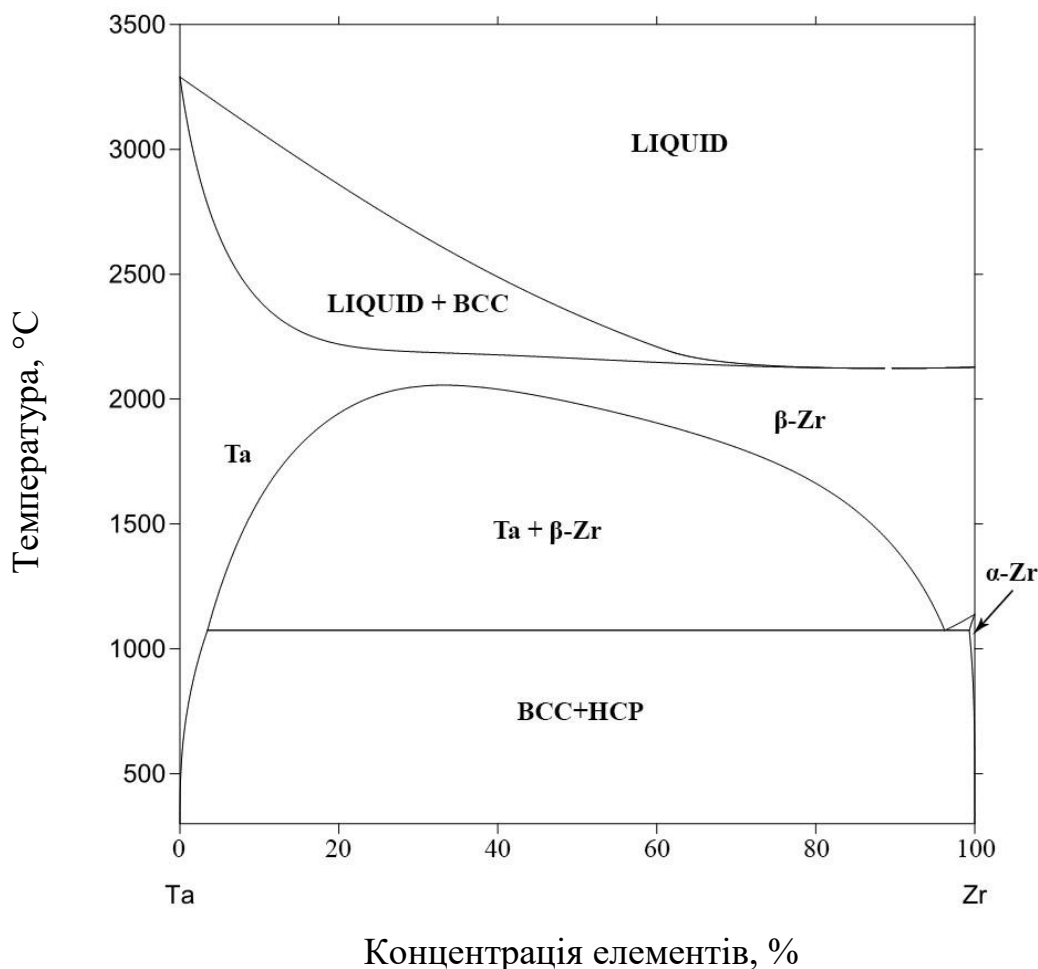


Рисунок 1.10 – Діаграма стану системи Zr-Ta [67]

Відомо, що фаза на основі (β Zr) при охолодженні зазнає мартенситного перетворення. При загартуванні з області β Zr вдається зберегти фазу β при вмісті Ta не менше за 17,8 ат. %.

У роботі [70] було виявлено, що α' -фаза утворюється в сплавах із вмістом танталу від 7 до 11 ат. % при загартуванні від 1000 °C у крижану воду. Сплав із вмістом 7 ат. % Ta є однофазним, однак на дифрактограмі було зафіксовано розщеплення дифракційних ліній, що свідчить про зміну симетрії ґратки і переході з гексагональної α' - в орторомбічну α'' -фазу. Зі збільшенням вмісту Ta до 9 ат. % ступінь розщеплення дифракційних ліній зростає, проте інтенсивність ліній α'' -фази зменшується.

1.5 Висновки до розділу 1

- 1) Сплави, які зазнають ЕПФ, вже знайшли широке промислове та медичне застосування;
- 2) В останні роки спостерігається підвищений інтерес до біосумісних смарт-матеріалів, саме тому актуальним питанням є розробка сплавів з ЕПФ для медичної галузі;
- 3) Обидва компоненти сплаву – Zr і Ta – є біоінертними, саме тому він є перспективним кандидатом для подальшого медико-біологічного застосування.

2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Виготовлення сплавів та підготовка зразків для дослідження

Для проведення експерименту було виготовлено сплави системи Zr-Ta. Для приготування сплавів у якості вихідних компонентів було використано Zr (99,99 %) та Ta (99,99 %). Співвідношення компонентів має вигляд:

- Zr– 94 ат.%, Ta – 6 ат.%;
- Zr– 90 ат.%, Ta – 10 ат.%;
- Zr– 86 ат.%, Ta – 14 ат.%.

Плавку вихідних зразків проводили у вакуумно-дуговій печі невитратним електродом на мідному водоохолоджуваному піддоні в середовищі аргону під постійним надлишковим тиском $P = 0,05$ МПа.

Наступний етап – вирізання пластинок необхідних параметрів (товщина – (0,2 – 0,3) мм; ширина – 1 мм, довжина – від 15 мм) для досліджень на наявність ефекту пам'яті форми та нарізання зразків у формі дисків (ширина ≈ 8 мм, довжина ≈ 14 мм) для проведення мікроструктурного аналізу.

1.2 Хімічний аналіз

Уточнення хімічного складу проводилось за допомогою рентгенофлюоресцентного спектрометра Carl Zeiss VRA-20. Кількість проб – 2, похибка становить $\pm 0,20$ %.

2.3 Термічна обробка зразків

Термічна обробка (ТО) зразків включала в себе гартування, яке проводили за допомогою печі за наступними параметрами:

- а) температура відпалу $T = 1100$ °C;
- б) час відпалу $\tau_1 = 1$ хв (для зразків, що мають форму пластин товщиною

0,3 мм для дослідження методом трьохточкового прогину), $\tau_2 = 5$ хв (для зразків, що призначені для рентгенофазового та мікроструктурного аналізу, товщиною 10 мм);

в) гартування в крижану воду ($T = 0$ °C).

2.4 Оптична мікроскопія

Загартовані зразки для мікроструктурного аналізу були підготовлені таким чином, щоб кількість подряпин на поверхні металу була мінімальною. Поверхневий шар ZrO_2 був видалений за допомогою настільного токарного станку. Шліфи були оброблені на шліфувальних паперах з абразивними частинками різної дисперсності (80, 120, 180, 320, 800, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000, 5000, 7000). Для отримання дзеркальної поверхні було використано спосіб полірування на сукні з фетрової тканини з додаванням пасти ГОІ та на сукні під струменем води.

Для виявлення мікроструктури зразки були піддані травленню сумішшю наступних кислот: 40 % HNO_3 та 10 % HF з додаванням 50 % H_2O , час дії травника підбирався експериментальним шляхом та складав $T \approx 20$ с.

Аналіз мікроструктур досліджуваних сплавів був проведений за допомогою оптичного мікроскопу для роботи у відбитому світлі Carl Zeiss Axiovert 40 MAT німецького виробництва (рис.2.1).



Рисунок 2.1 – Інвертивний мікроскоп Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) [71]

2.5 Рентгенофазові дослідження

Отримані у ході проведення роботи рентгенограми були отримані за допомогою дифрактометра ДРОН-3М, що призначений для широкого кола рентгеноструктурних досліджень зразків різного типу (рис.2.2).



Рисунок 2.2 – Дифрактометр ДРОН-3М [72]

Основні характеристики дифрактометра: потужність рентгенівської трубки – 2 кВт, прискорююча напруга – (20–50) кВ, струм трубки – (5–40) мА, діапазон кутів – від -100° до 167° . За допомогою дифрактометра ДРОН-3М можливо проводити дослідження загального характеру (кількісний та якісний фазовий аналіз, дослідження розчинів, визначення макро- та мікронапружень та ін.), отримання повного набору інтегральних інтенсивностей відбиття від монокристалів, дослідження текстури та ін.

Для рентгенофазового аналізу картина рентгенівської дифракції була знята в мідному $K\alpha_1$ випромінненні.

2.5.1 Пошук інформації в базах даних

Для ідентифікування фаз на отриманих рентгенограмах були використані наступні пошукові бази даних:

- японська база даних MatNavi від NIMS, розділ «Basic Properties», підрозділ «Inorganic Material Database (AtomWork)»;
- база даних Pauling File Binaries;
- База даних Rigaku Ultima IV.

2.6 Методика проведення мікродюрOMETричного аналізу

МікродюрOMETричний аналіз проводився на приладі ПМТ-3М, оснащеним додатковим обладнанням, який виводить зображення поверхні зразка на екран персонального комп'ютера (рис. 2.3).

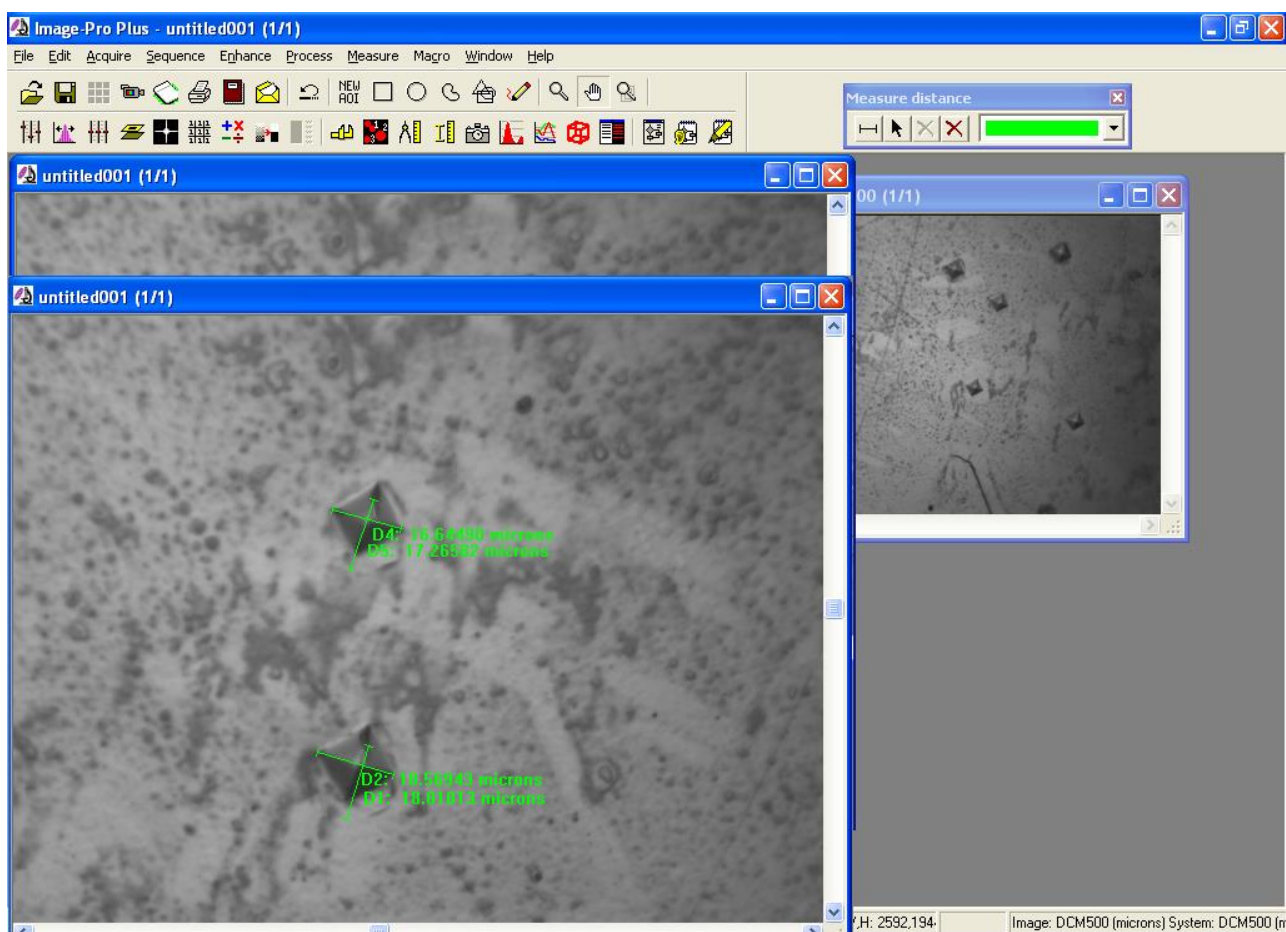


Рисунок 2.3 – Процес роботи з виведенням на екран комп'ютера зображенням мікроструктури зразка $Zr_{94}Ta_6$ (вимірювання розмірів відбитка індентора)

В якості індентора використовували стандартну чотиригранну алмазну

пірамідку з кутом при вершині, проведеним через середину граней, 136° . Навантаження на індентор складало 0,05 кг, тривалість навантаження – 10 с. Кількість проб – від 5 до 10 відбитків в одній області.

Отримані зображення були імпортовані у програмний додаток ImagePro 6.0 та автоматизовано визначені розміри діагоналей відбитка. За отриманими даними була розрахована мікротвердість різних фаз до та після загартування.

Точність вимірювання на приладі ПМТ-3М складає ± 200 МПа (0,2 ГПа). Значення мікротвердості H_μ визначали за формулою (2.1):

$$H_\mu = \frac{18.2P}{\langle D \rangle^2} \text{ (ГПа) }, \quad (2.1)$$

де P – навантаження на індентор (точність визначення маси навантаження 50 г, відповідно до паспорту, складає $\pm 0,1$ мг);

$\langle D \rangle$ – середнє арифметичне значення довжини обох діагоналей відбитка, мм.

$$\langle D \rangle = \frac{d_1 + d_2}{2} , \quad (2.2)$$

де d_1 і d_2 – відповідно довжина діагоналей чотирикутного відбитка, мм.

Середнє квадратичне відхилення випадкової складової похибки вимірювань довжини діагоналі відбитка складає (2.3):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\langle D \rangle - \frac{d_{i1} + d_{i2}}{2} \right)^2}{n - 1}} , \text{ (мм)} \quad (2.3)$$

Середнє квадратичне відхилення середнього арифметичного значення довжини діагоналі відбитка складає (2.64):

$$\sigma_0 = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}, (\text{мм}) \quad (2.4)$$

Таким чином, значення мікротвердості визначається за формулою (2.5):

$$H_\mu = \frac{1.854P}{(\langle D \rangle \pm \sigma_0)^2} \quad (2.5)$$

Відносна похибка вимірювання мікротвердості δH_μ , %, визначається за формулою (2.6):

$$\delta H_\mu = \frac{|H_\mu(\langle D \rangle) - H_\mu(\langle D \rangle \pm \sigma_0)|}{H_\mu(\langle D \rangle)} \cdot 100\% \quad (2.6)$$

Абсолютна похибка ΔH_μ , ГПа, складає (2.7):

$$\Delta H_\mu = H_\mu(\langle D \rangle) - H_\mu(\langle D \rangle \pm \sigma_0) \quad (2.7)$$

Відносна похибка вимірювання мікротвердості становила $\delta H_\mu = \pm 6\%$ та максимальна абсолютна похибка не перевищувала $\pm 0,3$ ГПа.

2.7 Методика дослідження параметрів ЕПФ

В даній роботі для вивчення характеристичних температур МП та ЕПФ була використана методика трьохточкового прогину. Зразок у стані вихідної фази піддається деформації прогином, при цьому максимальне напруження σ_{\max} значно нижче границі пропорційності σ_p . При досягненні температури початку мартенситного перетворення зразок зазнає пластичної деформації за рахунок пластичності перетворення виникнення орієнтованого мартенситу. По мірі зростання кількості мартенситної фази прогин збільшується, і збільшення

продовжується протягом всього інтервалу прямого МП. Після зняття навантаження і наступного нагріву у результаті зворотного МП відбувається відновлення початкової форми зразка.

На рис. 2.4 зображена принципова схема установки, яка була використана для вивчення температурних інтервалів деформації та відновлення форми при МП.

За допомогою тягарця Р через капронову нитку 6 та тягу 5 з роликом 2 зразок 1 притискається до опор 9, тобто навантаження відбувається по типу трьохточкового вигину. Величина вигину в цьому випадку пропорційна квадрату відстані між опорами. Регулюючи величину навантаження можна змінювати напружений стан у зразку.

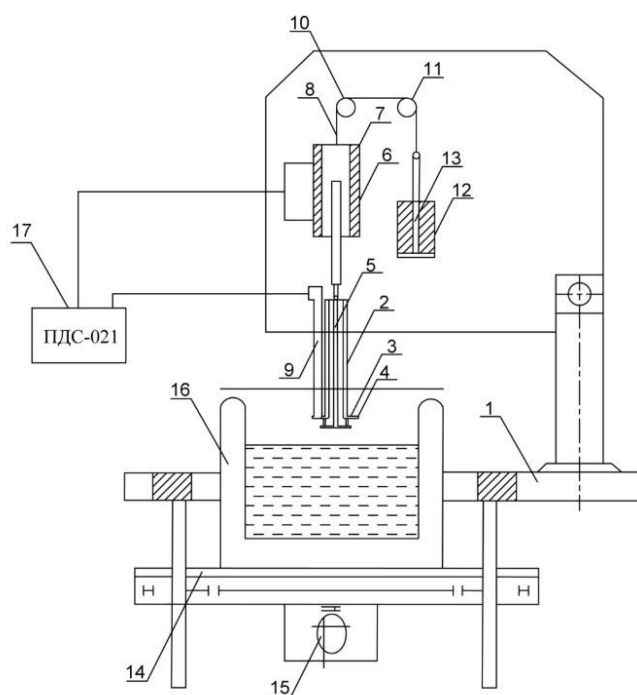


Рисунок 2.4– Схема приладу для визначення критичних температур МП і кількісного визначення ступеня відновлення форми [73]

Максимальне напруження σ_{\max} , що діє і точці прикладення сили (тобто в тому перетині, де згинаючий момент максимальний), можна знайти за формулою (2.8):

$$\sigma_{max} = \frac{PL/4}{bh^2/6}, \quad (2.8)$$

де L – відстань між опорами ($L = 20$ мм);

b – ширина поперечного перетину зразка;

h – висота поперечного перетину зразка.

Переміщення середини зразка при зміні прогину через тягу та нитку 7 передаються сердечнику індукційного датчика 8. На первинну обмотку індукційного датчика подається опорне напруження 15 В з частотою 200 Гц, що знімається зі звукового генератора 3Г-9. Після випрямлення та компенсації постійної складової сигнал, пропорційний величині переміщення сердечника, надходить на вхід однієї з координат двухкоординатного самописного потенціометра ПДС-021. На вхід другої координати приладу подається сигнал від термопари хромель-алюмель, привареної за допомогою точкової зварки безпосередньо до зразка. час пробігу каретки потенціометра всієї шкали складає 1 с, що дозволяє фіксувати зміну форми (прогину) при швидкості зміни температури до 50 град/с. Оскільки опори 9 електрично ізольовані одне від одного, є можливість здійснювати одночасний запис кривих прогину δ (Т) та електроопору R (Т) та по отриманим даним визначити мартенситні точки M_S , M_F , A_S , A_F .

Для дослідження готувались зразки стандартних розмірів (рис. 2.5), що дозволило порівняти дані для різних сплавів. Охолодження здійснювали шляхом поступового піднесення зразка спочатку у пари рідкого азоту, а потім занурення у сам рідкий азот; нагрів – шляхом розміщення зразка у електропічці, яку встановлювали на рухомій підставці 10, яку приводили у рух реверсним двигуном 11.



Рисунок 2.5 – Зразки для проведення досліджень на виявлення ЕПФ

Значення температури знімалися за допомогою термопари (хромель-алюмель), яка приварювалась до зразка за допомогою зварювального апарату.

2.8 Висновки до розділу 2

1) Об'єктом дослідження виступають сплави системи Zr-Ta, які були виплавлені у вакуумно-дуговій печі у вигляді зразків чотирьох концентрацій: $Zr_{86}Ta_{14}$, $Zr_{90}Ta_{10}$, $Zr_{94}Ta_6$ (склад вказаний у ат. %);

2) Обраний комплекс методів термічної обробки (загартування) та дослідження (хімічний, металографічний, рентгенофазовий аналізи, мікродюрOMETричний аналіз та метод трьохточкового вигину) є ефективними для поставлених в даній роботі завдань.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1 Уточнення хімічного складу зразків

Для дослідження були обрані сплави трьох концентрацій – 14 ат.%, 10 ат.% та 6 ат.% Ta (рис.3.1)

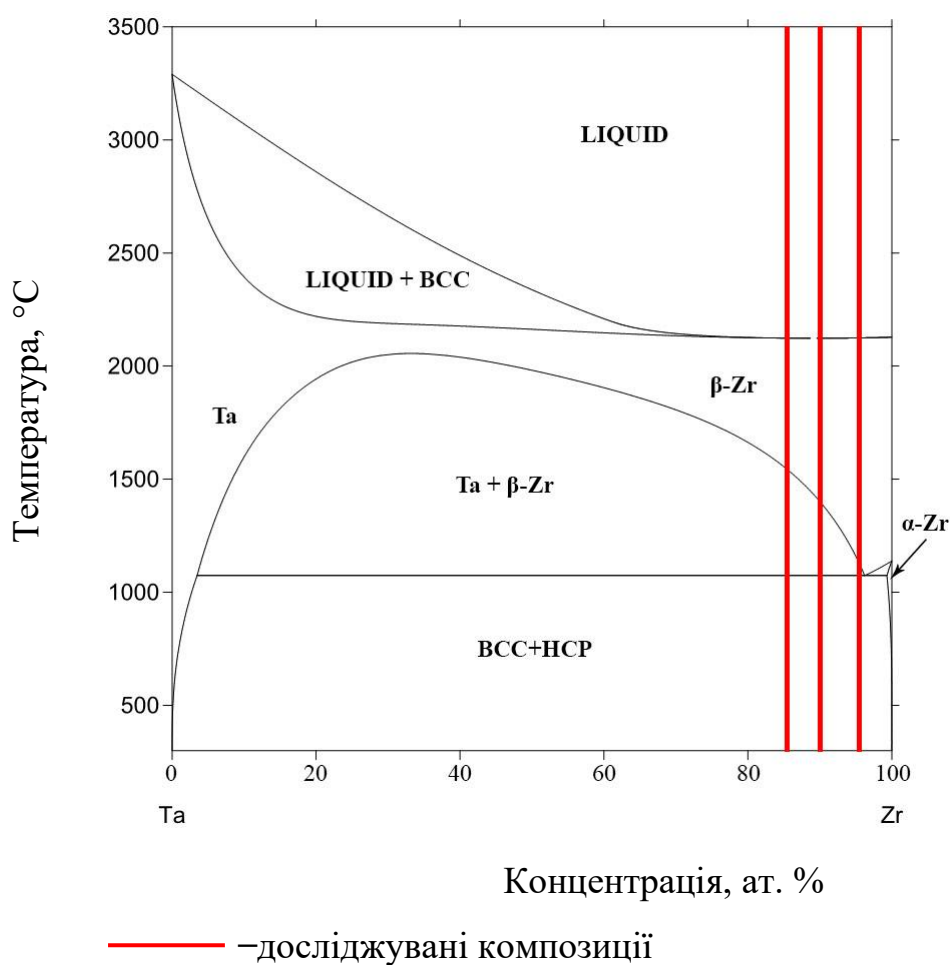


Рисунок 3.1 – Діаграма стану Zr-Ta

Задля уточнення хімічного складу зразків був проведений хімічний аналіз зразків у лабораторії елементарного аналізу відділу № 46 Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова. Вимірювання проводились за допомогою рентгенофлюоресцентного спектрометра VRA-20. Похибка становить $\pm 0,20$ %

Результати дослідження наведені у табл. 3.1

Таблиця 3.1 – Результати хімічного аналізу

Зразок	Доля елементу, ат. %	
	Zr	Ta
$Zr_{86}Ta_{14}$	86,5	13,8
$Zr_{90}Ta_{10}$	90,2	9,7
$Zr_{94}Ta_6$	94,0	5,9

3.2 Результати мікроструктурних досліджень

Як було зазначено у розділі 2.1.1, отримані зразки були піддані відпалу при 1100 °C та подальшому протравленню у розчині кислот задля проявлення рисунку мікроструктури.

3.2.1 Мікроструктура сплаву $Zr_{86}Ta_{14}$

На рис. 3.2 та 3.3 можна спостерігати отриману структуру загартованого від 1100 °C сплаву $Zr_{86}Ta_{14}$ зі 100-ти та 500- кратним збільшенням. Мартенситна структура не спостерігається, структура є однорідною.

Рисунок 3.2 – Мікроструктура загартованого від 1100 °C сплаву $Zr_{86}Ta_{14}$

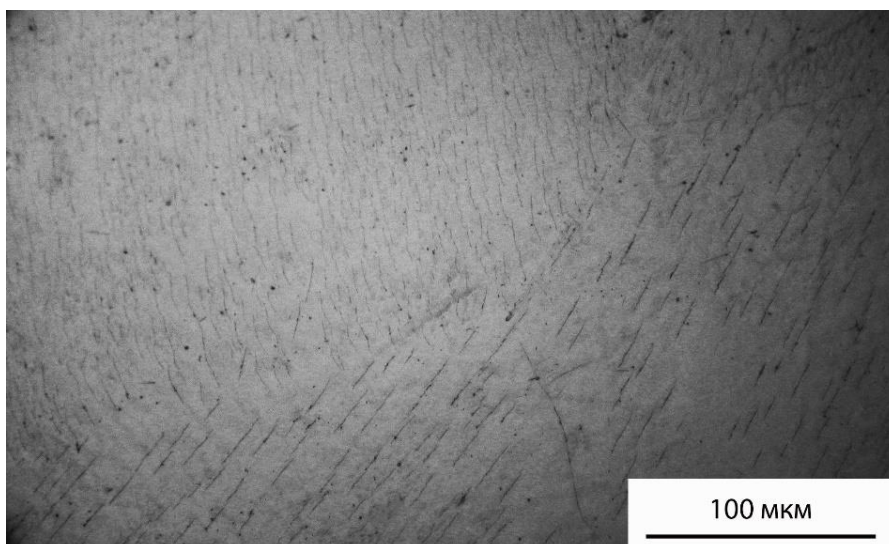


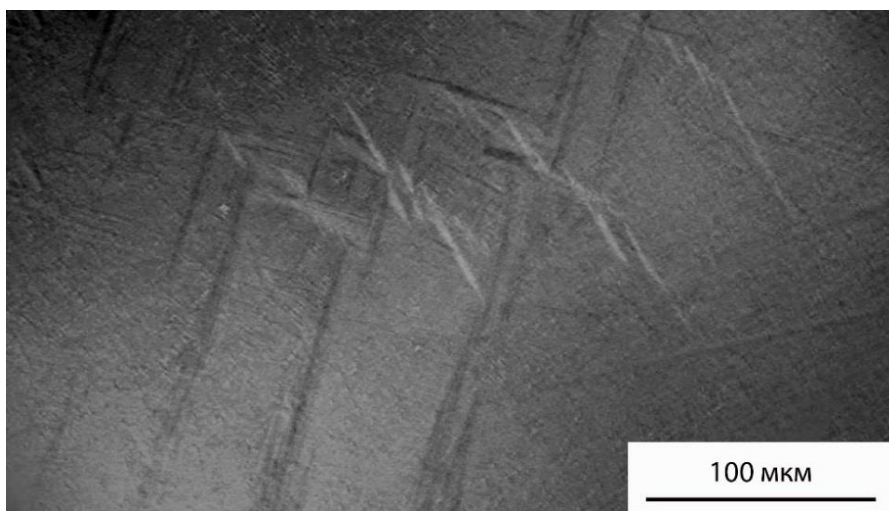
Рисунок 3.3 – Мікроструктура загартованого від 1100 °С сплаву $Zr_{86}Ta_{14}$

3.2.2 Мікроструктура сплаву $Zr_{90}Ta_{10}$

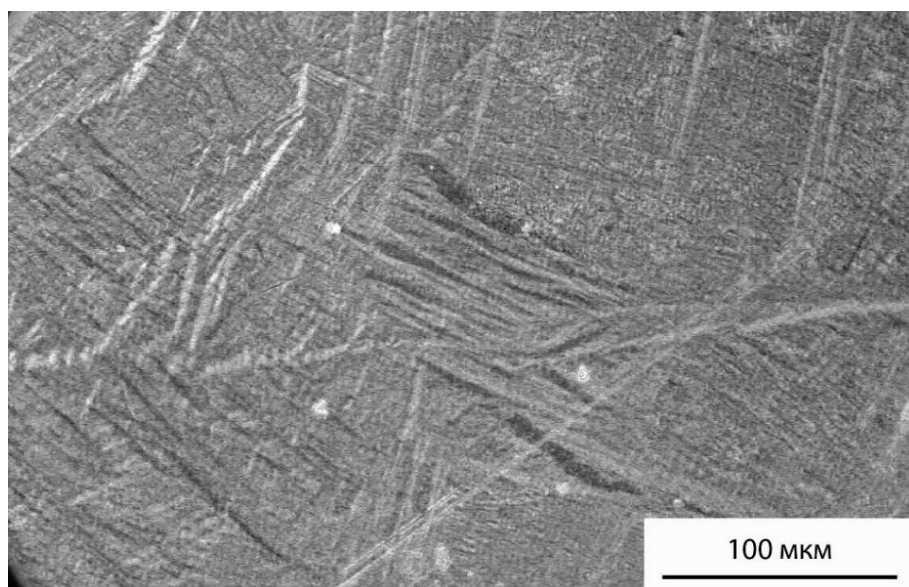
Отримані мікроструктури сплаву $Zr_{90}Ta_{10}$ мають дещо інший вигляд. На рис. 3.4 та 3.5 можна побачити характерні для мартенситної фази голки, а також поверхневий рельєф. Отже, можна припустити, що сплав даного складу може бути перспективним для подальших досліджень на наявність функціональних властивостей.



Рисунок 3.4 – Мікроструктура загартованого від 1100 °С сплаву $Zr_{90}Ta_{10}$



а)

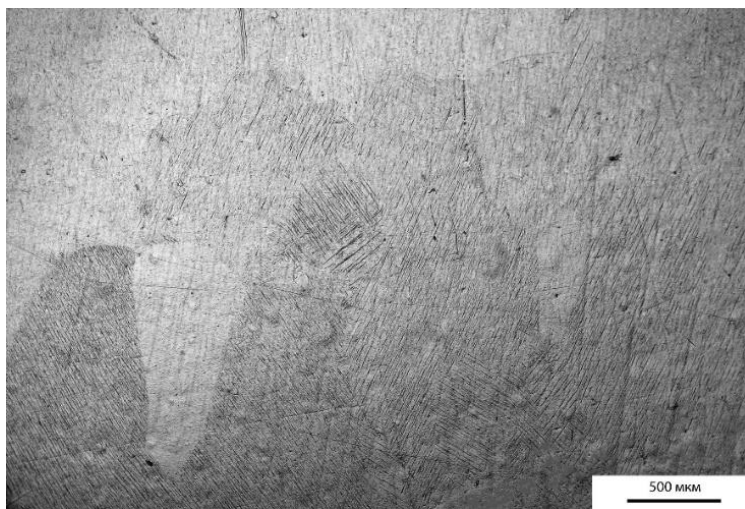


б)

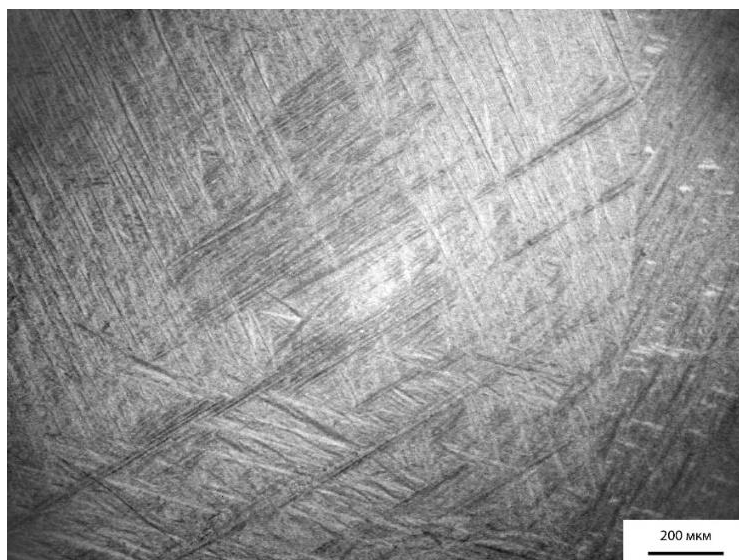
Рисунок 3.5 – Мікроструктура загартованого від 1100 °С сплаву $Zr_{90}Ta_{10}$ з 500-кратним збільшенням

3.2.3 Мікроструктура сплаву $Zr_{94}Ta_6$

На рис. 3.6 можна спостерігати отриману структуру сплаву $Zr_{94}Ta_6$ з 50-ти (а) та 100-кратним (б, в) збільшенням. Можна побачити, що на зображенні присутні характерний для мартенситної фази рельєф.



а)



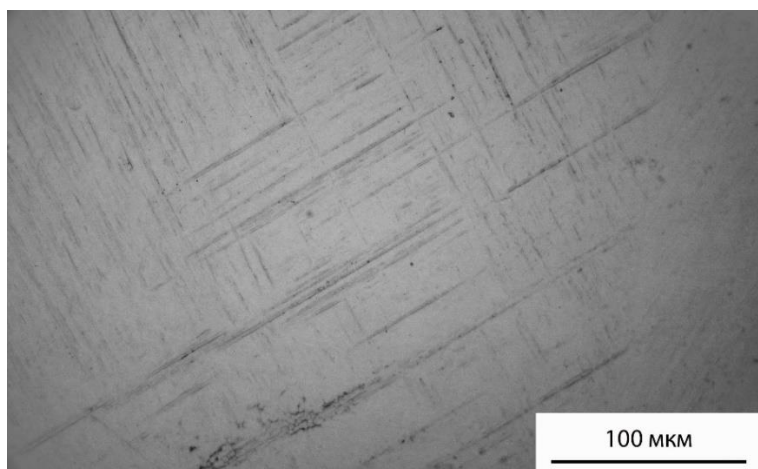
б)



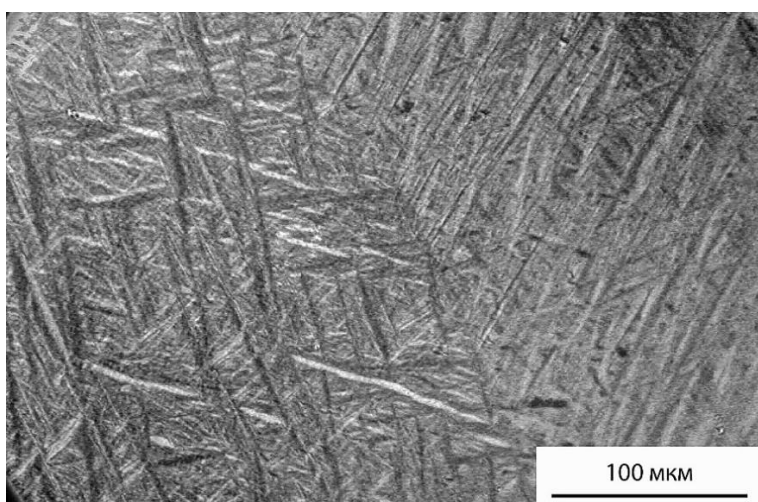
в)

Рисунок 3.6 – Мікроструктура загартованого від 1100 °C сплаву $Zr_{94}Ta_6$

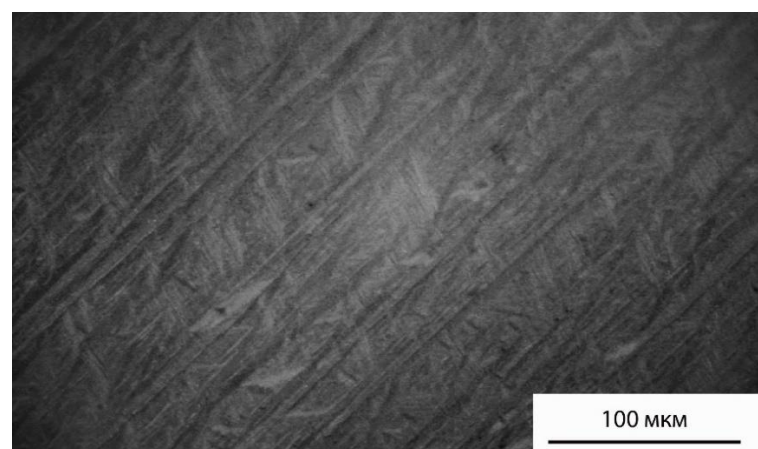
На рис. 3.7. (а-в) можна спостерігати отриману структуру сплаву $Zr_{94}Ta_6$ з 500-кратним збільшенням.



а)



б)



в)

Рисунок 3.7 – Мікроструктура загартованого від 1100 °С сплаву $Zr_{94}Ta_6$

Можна стверджувати, що сплав такого складу також має мартенситну структуру.

3.3 Результати рентгенофазового аналізу

Для визначення фазового складу був використаний рентгенофазовий аналіз. Отримані дифрактограми сплавів, що містять 14 ат.% та 10 ат.% Та, показані на рис.3.8 та рис. 3.9.

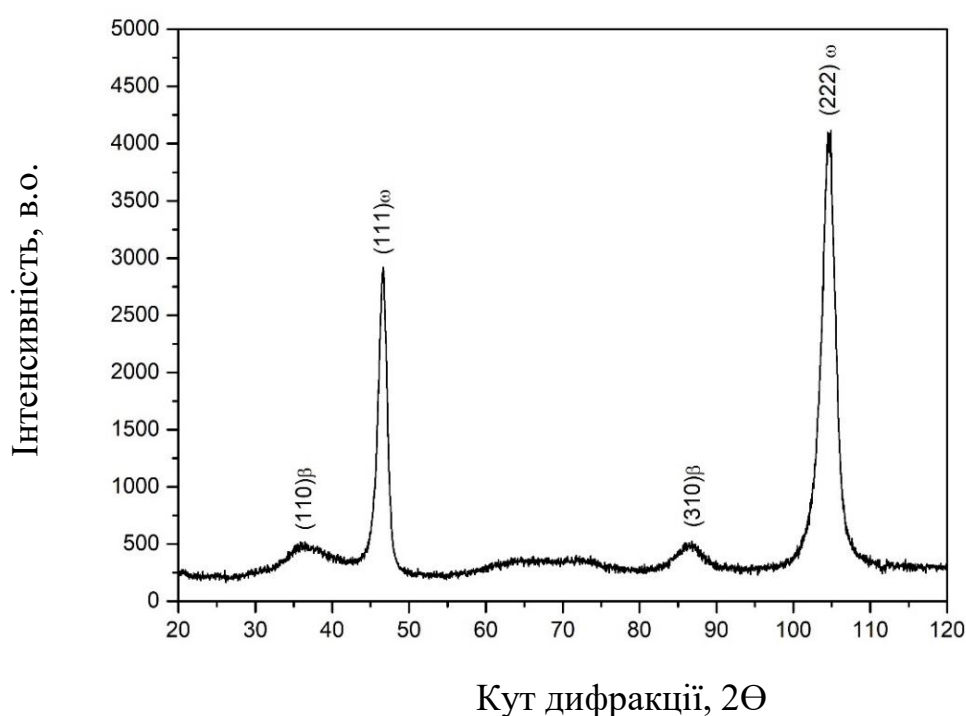


Рисунок 3.8 – Картина рентгенівської дифракції сплаву $Zr_{86}Ta_{14}$

Можна побачити, що у складі сплаву з 14 % Та присутні дві фази – ОЦК β -фаза, представлена рефлексами $[(110), (310)]$ та гексагональна ω -фаза з рефлексами $[(111), (222)]$. З огляду на характер отриманої дифрактограми та на те, що від ω -фази присутні рефлекси одного порядку відбиття $[(111) \text{ та } (222)]$, можна стверджувати, що у даному сплаві присутня текстура.

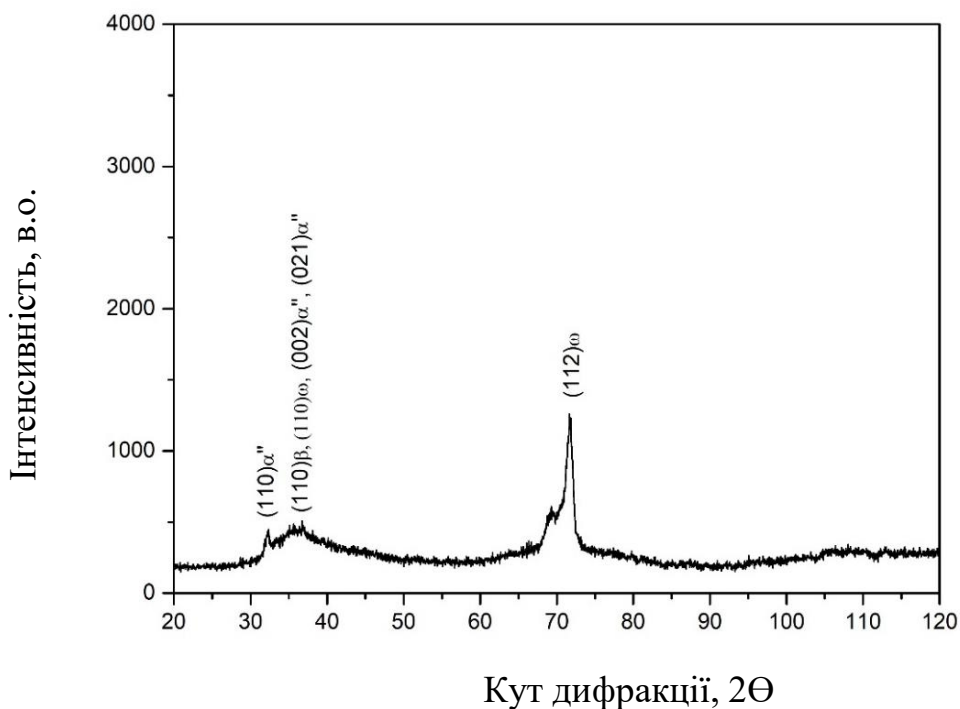


Рисунок 3.9 – Картина рентгенівської дифракції сплаву $Zr_{90}Ta_{10}$

Сплав, що містить 10 % Та, є трьохфазним. Тут були зафіксовані орторомбічна α'' -фаза з рефлексами $[(110), (002), (021)]$, β -фаза $[(110)]$ та ω -фаза $[(110), (112)]$.

Отримані рентгенограми вказують на те, що у зразки перебувають у напруженому стані. У сплаві $Zr_{90}Ta_{10}$ спостерігається розширення піків, внаслідок чого рефлекси (002) та (001) від α'' -фази, а також рефлекси (110) від β -фази та (110) від ω -фази накладаються. Це можна пояснити конкуренцією утворення α'' -, β - і ω -фаз у даних зразках.

Рентгенограма сплаву $Zr_{94}Ta_{16}$ має дещо інший вигляд (рис. 3.10). Сплав є фазово-однорідним, складається з гексагональної α' -фази, представленої індексами $[(100), (101), (102), (110), (103), (112), (104), (203), (210), (211)]$.

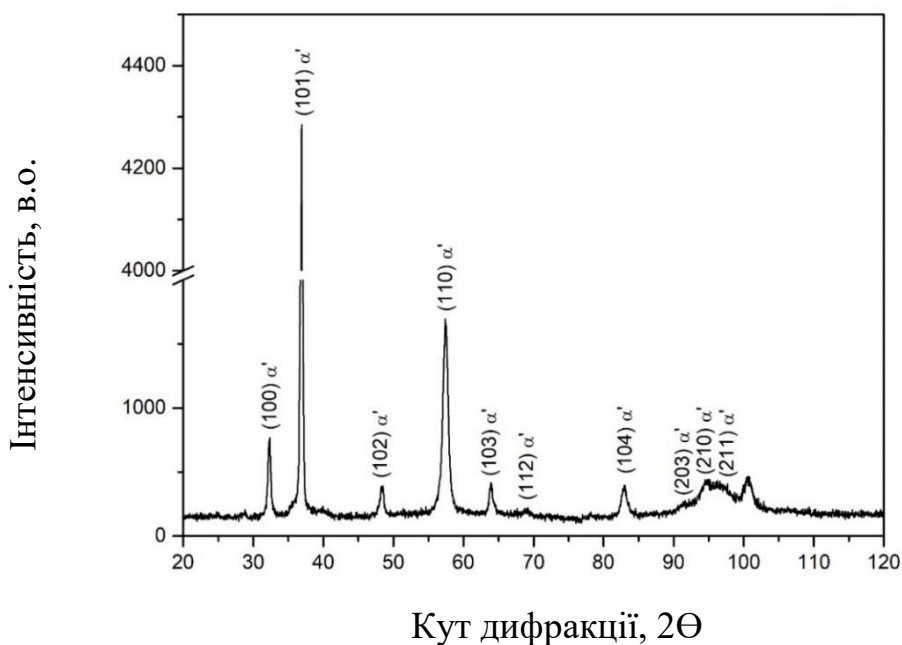


Рисунок 3.10 – Картина рентгенівської дифракції сплаву $Zr_{94}Ta_6$

3.4 МікродюрOMETричні дослідження

Мікротвердість різних фаз є різною, отже, задачею проведення мікродюрOMETричного аналізу було визначення мікротвердості наявних у сплавах фаз. На рис. (рис. 3.11) можна побачити отримані мікрофотографії поверхні зразку з 14 % Ta після індентування. На рис. 3.12 видно наявність різних фаз у зразку.

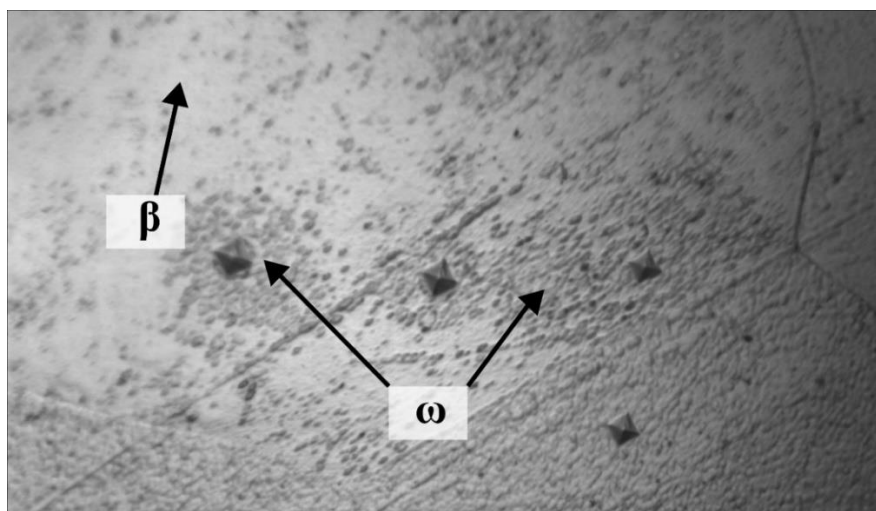


Рисунок 3.11 – Відбитки індентора у різних фазах на поверхні загартованого зразка $Zr_{86}Ta_{14}$, x100

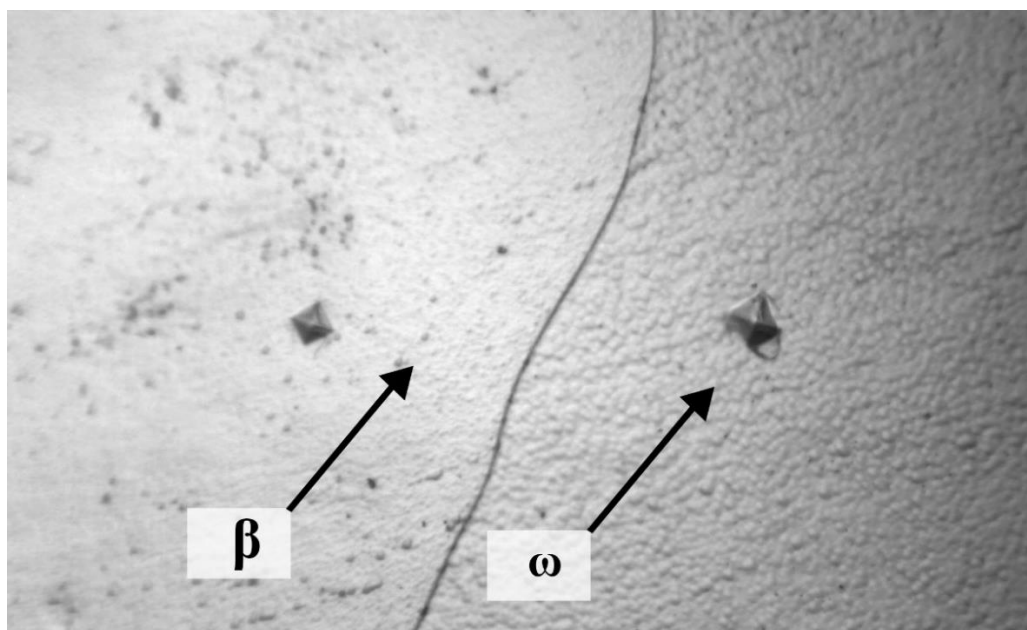


Рисунок 3.12 – Відбитки індентора у різних фазах на поверхні загартованого зразка $Zr_{86}Ta_{14}$, $\times 100$

Відомо, що ω -фаза є дрібнодисперсною, тому на мікрофотографії вона має вигляд дрібних темних виділень. На рис. 3.14 можна побачити зерно β -фази, у якій присутні «острівкові» виділення гексагональної ω -фази.

Рис. 3.13 та 3.14 показують отримані в процесі індентування мікрофотографії сплаву $Zr_{90}Ta_{10}$.

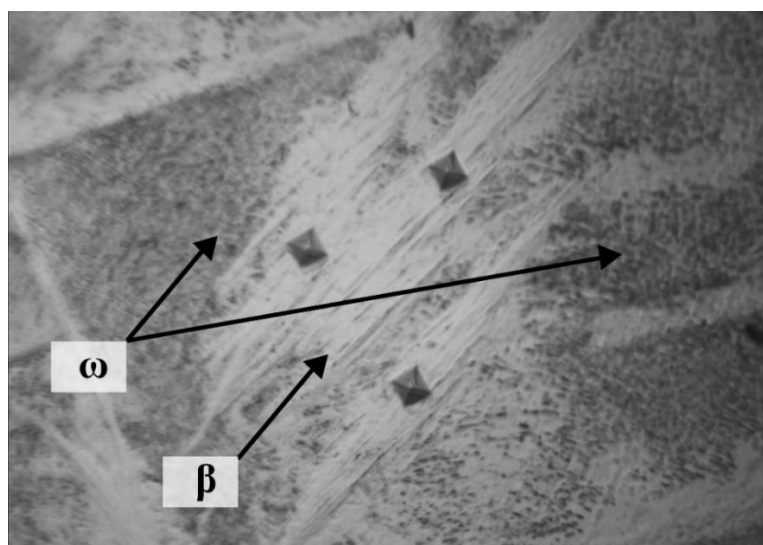


Рисунок 3.13 – Відбитки індентора у різних фазах на поверхні загартованого зразка $Zr_{90}Ta_{10}$, $\times 100$

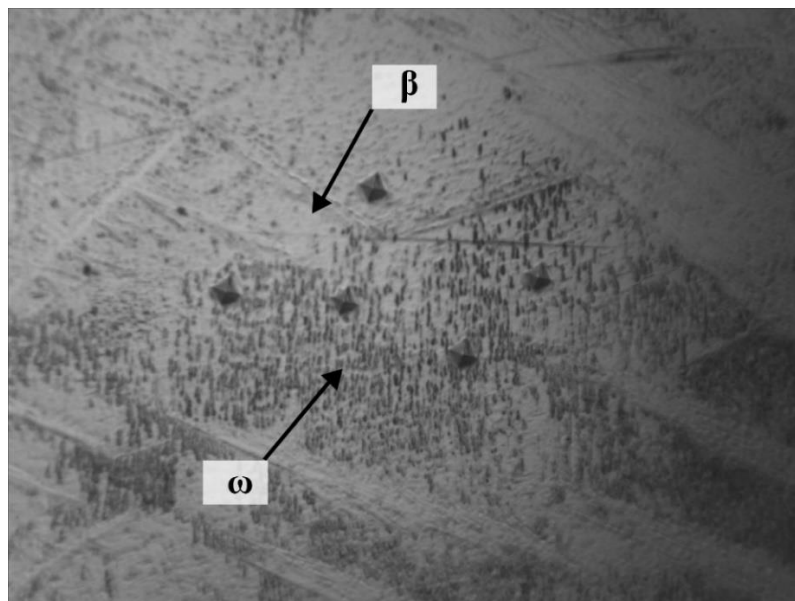


Рисунок 3.14 – Відбитки індентора у різних фазах на поверхні загартованого зразка $Zr_{90}Ta_{10}$, $\times 100$

На рис. 3.13 видно двофазну структуру, яка представляє собою β -фазу (біла) та ω -фазу (сіра). Така сама картина присутня на мікрофотографії 3.14. На рис. 3.15 також ідентифікована дрібнодисперсна ω -фаза та області, де присутня β -фаза. Проте на рис. 3.16 можна область, що відповідає мартенситній фазі. Виходячи з рентгеноструктурного аналізу можна стверджувати, що це – орторомбічна α' -фаза.

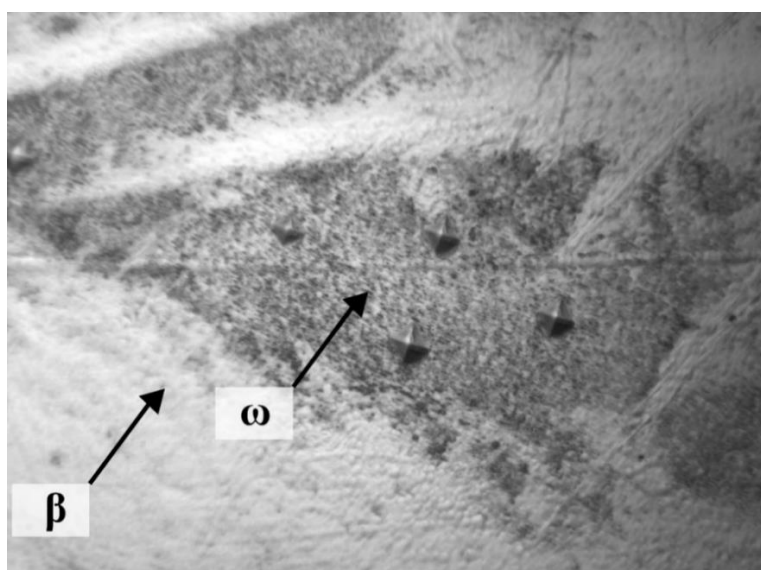


Рисунок 3.15 – Відбитки індентора у різних фазах на поверхні загартованого зразка $Zr_{90}Ta_{10}$, $\times 100$

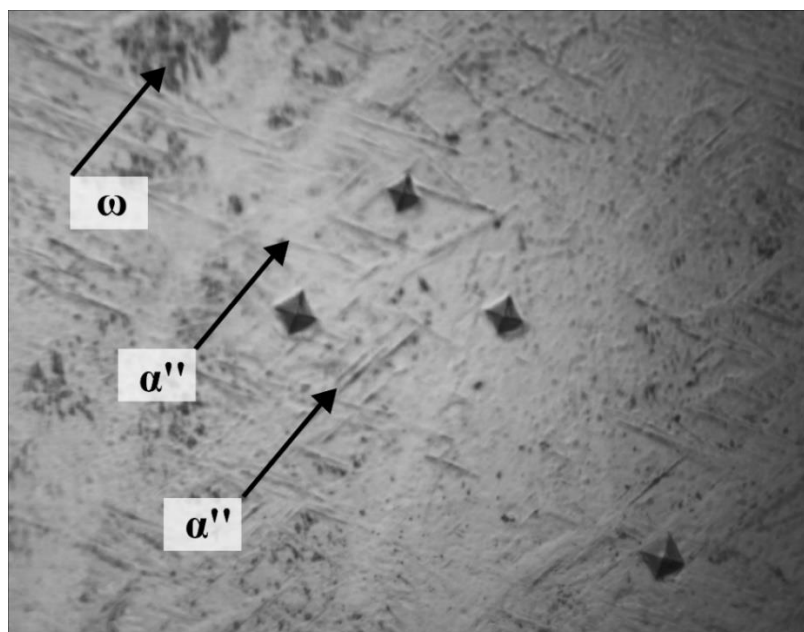


Рисунок 3.16 – Відбитки індентора у різних фазах на поверхні загартованого зразка $Zr_{90}Ta_{10}$, x100

На рис. 3.17 та 3.18 приведені мікрофотографії зразка $Zr_{94}Ta_6$. Як і було виявлено при рентгенофазовому аналізі, зразок є фазово-однорідним.

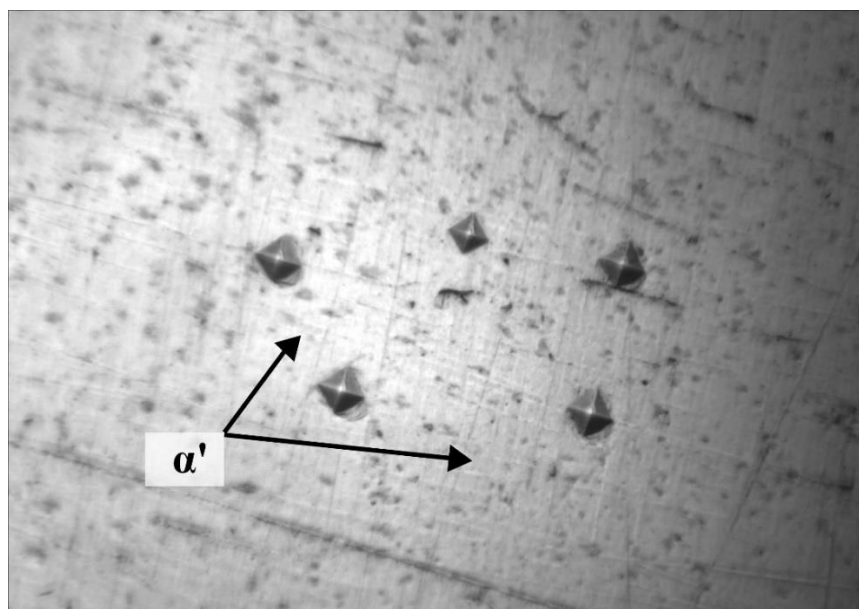


Рисунок 3.17 – Відбитки індентора у різних фазах на поверхні загартованого зразка $Zr_{94}Ta_6$, x100

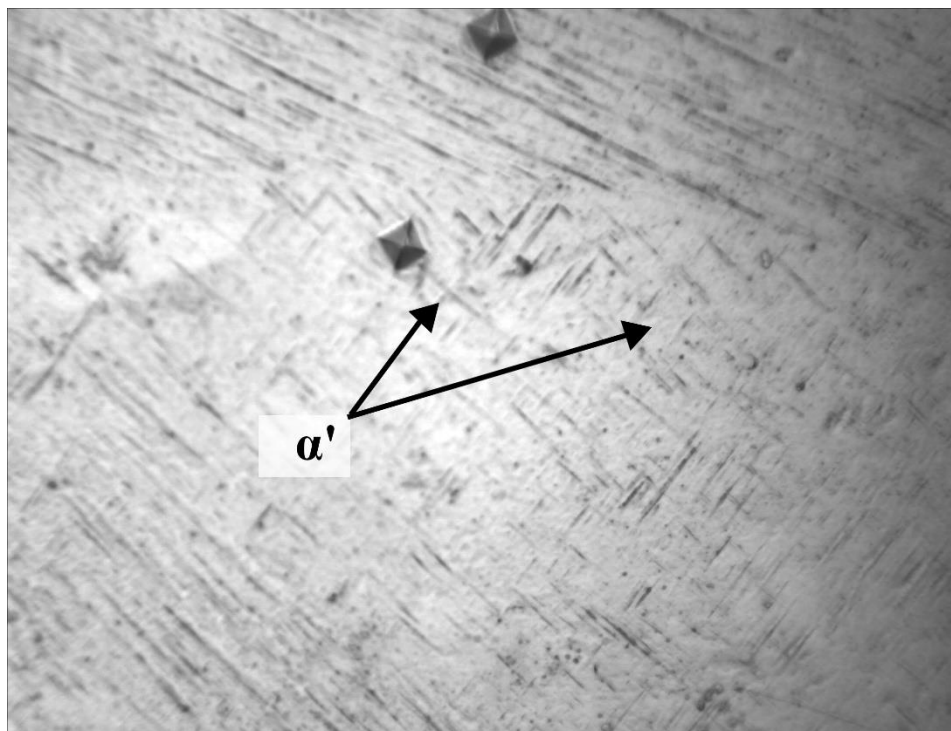


Рисунок 3.18 – Відбитки індентора у різних фазах на поверхні загартованого зразка $Zr_{94}Ta_6$, $\times 100$

Отримані усереднені значення мікротвердості наведені в табл. 3.2. У сплавах з 14 ат.% та 10 ат.% Та величина мікротвердості змінюється в залежності від області одного й того ж зразка (табл. 3.2). Це вказує фазову неоднорідність зразків і підтверджує дані рентгенофазового аналізу.

Таблиця 3.2 – Результати мікродюрOMETричного аналізу зразків

Зразок	Група	Фаза	Мікротвердість Н _μ , ГПа
$Zr_{86}Ta_{14}$	I	ω	$5,2 \pm 0,3$
	II	β	$3,8 \pm 0,3$
$Zr_{90}Ta_{10}$	I	ω	$5,2 \pm 0,3$
	II	β	$3,9 \pm 0,3$
	III	α''	$2,8 \pm 0,3$
$Zr_{94}Ta_6$	I	α'	$3 \pm 0,3$

У сплаві $Zr_{86}Ta_{14}$ можна виділити 2 групи результатів, у сплаві $Zr_{90}Ta_{10}$ – 3

групи, та у $Zr_{94}Ta_6$ – 1 групу, що відповідає кількості фаз у даних сплавах, отриманих за допомогою рентгенофазового аналізу. Отже, провівши кореляцію між цими даними, можна визначити мікротвердість α' -, α'' -, β - і ω -фаз. Найбільшу твердість має гексагональна ω -фаза, присутня у сплавах з 14 ат.% та 10 ат.% Ta (середня мікротвердість складає 5,2 ГПа); найменшу - α' -фаза (сплав з 6 ат.% Ta – 3 ГПа) та α'' -фаза (сплав за 10 ат.% Ta; 2,8 ГПа). Мікротвердість β -фази, що є в складі сплавів $Zr_{90}Ta_{10}$ та $Zr_{86}Ta_{14}$, усереднено складає 3,85 ГПа.

Графік залежності середнього значення мікротвердості від концентрації танталу приведений на рис. 3.19.

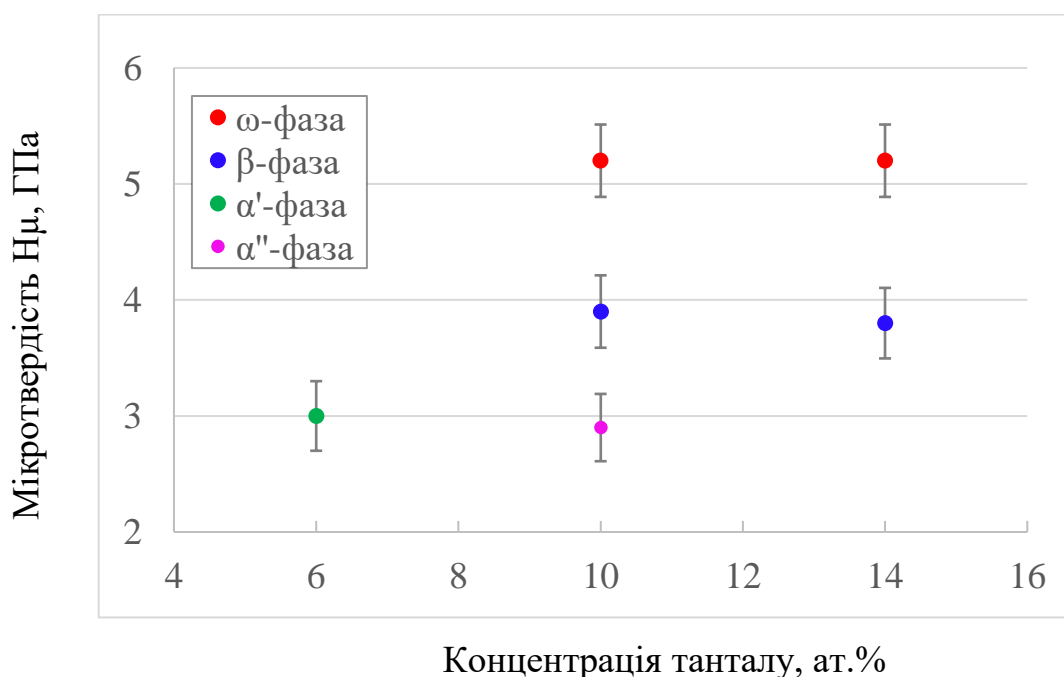


Рисунок 3.19 – Залежність мікротвердості від концентрації танталу

3.5 Визначення характеристичних точок мартенситного перетворення

Експериментально визначити точні температури перетворення часто буває доволі складно у зв'язку з обмеженнями по чутливості багатьох експериментальних методів. Тому температури мартенситного перетворення одного й того ж сплаву, отримані різними методами, можуть відрізнятися. Для визначення характеристичних точок мартенситного перетворення у даній роботі

було використано метод трьохточкового вигину.

Проаналізувавши отримані результати мікроструктур було зроблено висновок, що сплави, що містять 10 ат.% та 6 ат.% Та мають мартенситну структуру. Після проведення експерименту на наявність ЕПФ було встановлено, що тільки сплав $Zr_{94}Ta_6$ демонструє ефектом пам'яті форми.

На рис. 3.20 зображений графік залежності накопичення та відновлення деформації від температури, що підтверджує наявність ЕПФ у сплаві $Zr_{94}Ta_6$.

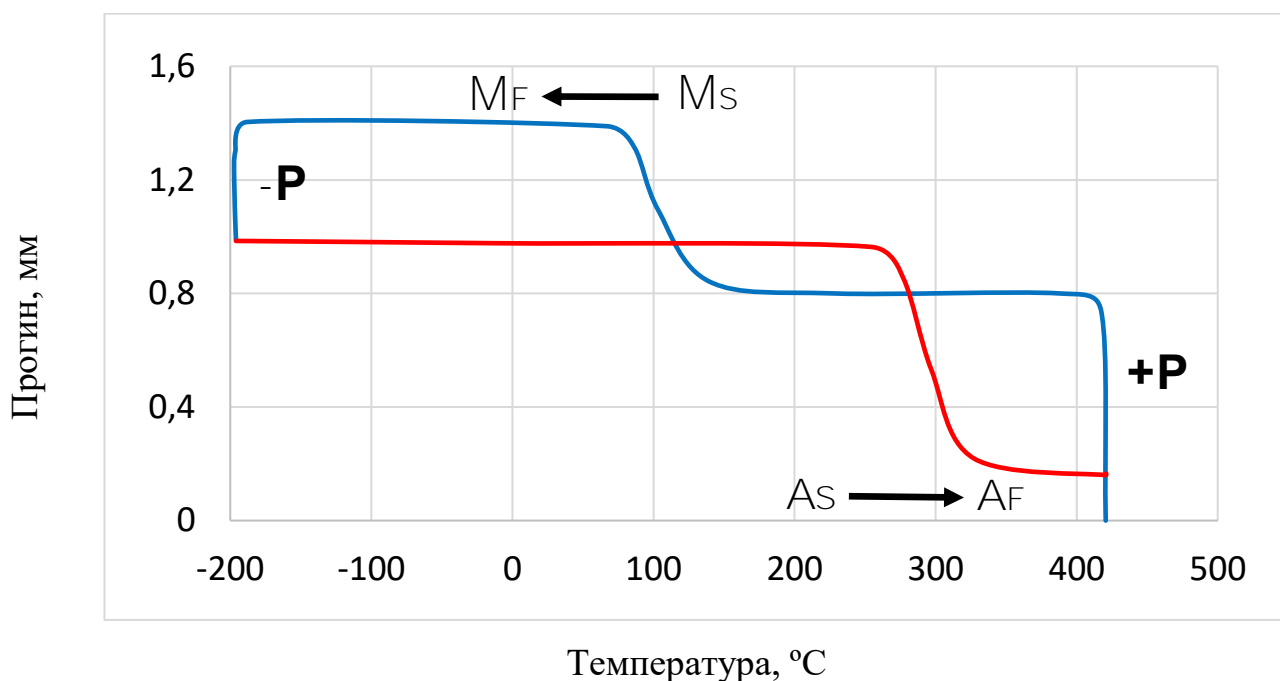


Рисунок 3.20 – Залежність накопичення та відновлення деформації від температури для сплаву $Zr_{94}Ta_6$, 3 цикл

Коефіцієнт відновлення форми визначається за формулою (3.1):

$$K = \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_{\Pi}} \cdot 100\% \quad (3.1)$$

де ε_{Π} – повна деформація;

ε_B – деформація, що відновлюється при нагріві вище A_F (визначається за формулою 3.2).

$$\varepsilon_B = \varepsilon_{\Pi} - \varepsilon_{\text{зал}} \quad (3.2)$$

де $\varepsilon_{\text{зал}}$ – незворотна частина деформації, що зберігається після нагріву вище A_F .

За розрахунками коефіцієнт відновлення форми становить:

$$K = \frac{1,4 - 0,16}{1,4} \cdot 100\% = 88\% \quad (3.3)$$

Після отримання графіку були визначені характеристичні точки МП (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 - Характеристичні точки мартенситного перетворення у сплавi $Zr_{94}Ta_6$

Пряме перетворення		Обернене перетворення	
Характеристична точка	T, °C	Характеристична точка	T, °C
M_S	160	A_S	270
M_F	80	A_F	320

Розглянемо процеси, які висвітлюють явище ЕПФ у даному сплавi. Зразок, навантажений при температурі +420 °C, прогинається за рахунок пружної деформації. В процесі охолодження, починаючи з +160 °C (M_S), спостерігається підйом кривої, який характеризує початок мартенситного перетворення та закінчується при температурі +80 °C (M_F). При постійному навантаженні деформація відбувається в процесі охолодження в усьому інтервалі температур мартенситного перетворення. При температурі +80 °C мартенситне перетворення для сплаву закінчується, зупиняється також деформація зразка. Розвантаження при температурі -196 °C (температура рідкого азоту) супроводжується частковим відновленням форми за рахунок пружної частки прогину та фіксується

вертикальною ділянкою кривої. Температура початку мартенситного перетворення (A_S) в даному випадку відповідає $+270\text{ }^{\circ}\text{C}$. В інтервалі зворотного мартенситного перетворення відбувається випрямлення зразка, яке закінчується при $+320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A_F).

3.6 Висновки до розділу 3

Проаналізувавши всі отримані результати можна зробити наступні висновки:

- 1) Встановлено хімічний склад досліджуваних зразків з точністю $\pm 0,20\%$;
- 2) Отримані за допомогою мікроструктурного аналізу зображення поверхневого рельєфу зразків свідчать про те, що загартовані сплави із вмістом 6 ат.% та 10 ат.% Ta мають характерну для мартенситної фази структуру;
- 3) За результатами рентгенофазового аналізу встановлено утворення наступних фаз: α' -фази – в сплавi $\text{Zr}_{94}\text{Ta}_6$, α'' -, β - і ω -фаз – в сплавi $\text{Zr}_{90}\text{Ta}_{10}$, та β - і ω -фаз – в сплавi $\text{Zr}_{86}\text{Ta}_{14}$; уширення дифракційних піків на рентгенограмі сплаву з 10 ат.% танталу можна пояснити напруженим станом матеріалу, який виникає при конкурентному утворенні і рості α'' - і ω -фаз в аустенітній матриці β -фази, внаслідок чого відбувається накладання піків. Рентгенограма сплаву, який містить 14 ат.% Ta, має характерний вигляд для наявності текстури.
- 4) За даними мікродюрOMETричного аналізу встановлено, що середня мікротвердість ГЦУ α' -фази складає $3 \pm 0,3$ ГПа, орторомбічної α'' -фази – $2,9 \pm 0,3$ ГПа, ОЦК β -фази – $3,85 \pm 0,3$ ГПа, гексагональної ω -фази – $5,2 \pm 0,3$ ГПа;
- 5) При проведенні експерименту за допомогою методики трьохточкового вигину було виявлено наявність ефекту пам'яті форми у сплавi $\text{Zr}_{94}\text{Ta}_6$ та встановлено характеристичні температури прямого та оберненого МП, які становлять: для прямого перетворення $M_S = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M_F = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$; для оберненого перетворення $A_S = 270\text{ }^{\circ}\text{C}$, $A_F = 320\text{ }^{\circ}\text{C}$. Коефіцієнт відновлення форми на перших 10 циклах складає 85-90 %.

4 ОХОРОНА ПРАЦІ ТА БЕЗПЕКА В НАДЗВИЧАЙНИХ СИТУАЦІЯХ

Забезпечення нормативних умов праці є важливою складовою організації будь-якого наукового проекту. Саме тому необхідно розробляти організаційно-технічні заходи, які б забезпечували безпечне виконання запланованих робіт. Виконання вимог норм безпечної експлуатації устаткування та обладнання, застосування пожежо-, вибухонебезпечних і отруйних матеріалів й речовин, які використовуються під час робіт, є обов'язковою вимогою. Необхідно чітко усвідомлювати соціально-етичну важливість проблем безпеки праці, мати активну позицію щодо практичної реалізації принципу пріоритетності охорони життя та здоров'я своїх колег.

У даній магістерській дисертації використовуються наступні технологічні процеси: виплавлення сплавів у вакуумно-дуговій печі, робота з кислотами (протравлення зразків сплаву для виявлення структури), виготовлення шліфів, робота з рентгенівською установкою, робота з приладом для визначення критичних температур МП і кількісного визначення ступеня відновлення форми (у процесі роботи з установкою використовується пічка та рідкий азот).

Метою даного розділу є проведення аналізу робочих приміщень, виявлення можливих небезпек при роботі на приладах, що використовуються для виконання даної наукової роботи, а також виявлення проблем та пошук шляхів їх вирішення.

4.1 Аналіз шкідливих і небезпечних виробничих факторів (ШНВФ)

За своїм походженням ШНВФ поділяють на: фізичні, хімічні, психофізіологічні, біологічні та соціальні [74].

При проведенні наукової роботи існують наступні шкідливі і небезпечні фізичні фактори:

а) можливість отримання опіків (робота з піччю при виплавленні сплаву, а також при загартуванні сплавів), обморожень (робота з рідким азотом);

б) електричні ШНВФ (робота з піччю, з установкою трьохточкового вигину). Причиною ураження електричним струмом може бути дотик до відкритих струмоведучих частин, які перебувають під напругою;

в) іонізуюче випромінювання (робота з рентгенівською установкою);

г) пил фіброгенної дії (при безпосередньому виготовленні зразків);

д) вплив на працюючих фізично-небезпечних виробничих факторів, наприклад, рухомих пристроїв автоматів і роботів (непередбачені рухи виконавчих органів, робота під час навчання або наладки);

Хімічні фактори, що можуть виникати при виконанні роботи:

а) робота зі шкідливими хімічними речовинами (травлення зразків).

Психофізіологічні фактори:

а) нервово-психічне навантаження, пов'язане з монотонністю праці при виготовленні зразків;

б) при використанні ручної праці із застосуванням спеціальних пристроїв (пристрій для видалення оксидного шару з поверхні зразків) та інструменту відбувається статичне навантаження на руки, яке може викликати захворювання нервово-м'язового апарату плечового поясу.

Біологічні та соціальні фактори при роботі відсутні.

4.2 Інженерні рішення для забезпечення безпеки праці

4.2.1 Вимоги до технологічних процесів

Вимоги безпеки праці до технологічних процесів обов'язково мають відповідати діючим вимогам [75].

У першу чергу необхідно забезпечити працівниками засоби колективного захисту. До таких засобів належать:

а) технічні засоби безпеки, призначені для захисту людей від дії механічних факторів (огорожувальні, гальмівні та блокувальні пристрої, пристрої дистанційного керування, автоматичного контролю і сигналізації, запобіжні засоби та знаки безпеки);

б) засоби нормалізації повітряного середовища приміщень і робочих місць (вентиляція, кондиціювання, опалення);

в) засоби нормалізації освітлення приміщень і робочих місць (джерела світла, освітлювальні прилади);

г) засоби захисту від іонізуючих, ультрафіолетових, інфрачервоних, електромагнітних випромінювань (огородження, герметизація, автоматичний контроль);

д) засоби захисту від шуму і вібрації (звукоізоляція, віброізоляція, огородження);

е) засоби захисту від враження електричним струмом (захисне заземлення, занулення).

Вибираючи технологію процесу обробки металів і матеріалів, перевагу слід надавати тому процесу, за якого будуть забезпечуватися кращі умови праці. Необхідно використовувати ті види та марки матеріалів, які при застосуванні цих процесів будуть забезпечувати мінімальне виділення в повітря шкідливих речовини. Не допускається використання матеріалів, які не пройшли гігієнічну оцінку в установленому порядку. Пари сплаву, який досліджувався у даній магістерській роботі, не є отруйними.

При створенні технологічних процесів обробки матеріалів слід передбачити максимально можливу механізацію та автоматизацію процесів та його окремих елементів. У даній роботі для зняття товстого окисленого шару ZrO_2 з поверхні зразків використовувалося шліфувальне алмазне коло, проте подальша обробка зразків (полірування) проводилась за допомогою механічної ручної праці.

Виробниче обладнання, що застосовується в використаних технологічних процесах, відповідає загальним вимогам державного нормативного акту з охорони праці ДНАОП 0.00-1.21-98 [76]

Також обов'язковим етапом проектування технологічного процесу є розробка відповідних засобів та заходів колективного захисту від впливу шкідливих та небезпечних виробничих факторів. Одним із таких заходів є застосування пристроїв місцевої витяжної вентиляції з системами очищення

видаленого повітря від аерозолю та газів у відповідності з вимогами ДБН В.2.5-67:2013 [77]. Механізоване виробниче обладнання, де проводилась обробка зразків, має вмонтовану вентиляційну шафу.

В ході проведення експериментальних досліджень не були використані всі способи колективного захисту; а саме, в процесі шліфування зразків конструкцією установки не передбачений огорожувальний пристрій, що захищав би оператора від іскор, які утворюються у процесі механічного зняття товстого шару ZrO_2 . За таких умов робітнику необхідно надати засоби індивідуального захисту (захисний шлем або окуляри).

4.2.2 Вимоги до виробничих приміщень

Виробниче приміщення (лабораторія) відповідає чинним нормам.

Відстань між устаткуванням, від устаткування до стін та колон приміщення, інших споруд, ширина проходів та проїздів відповідає чинним будівельним нормам, нормам технологічного проектування цехів та ДБН В.2.2-28:2010. Ширина проходів по периметру робочого стола, стенда, виробу, над яким працюють складає 1,5 м.

Лабораторія обладнана загальнообмінною припливно-витяжною вентиляцією (відповідно до СНиП 2.04.05-91*У). Видалене повітря з лабораторії в атмосферу проходить очищення від шкідливих речовин до концентрацій, що не перевищують допустимих рівнів викидів, у відповідності з СНиП 2.04.05-91*У.

Дані щодо мікроклімату робочого приміщення вказані в табл. 4.1.

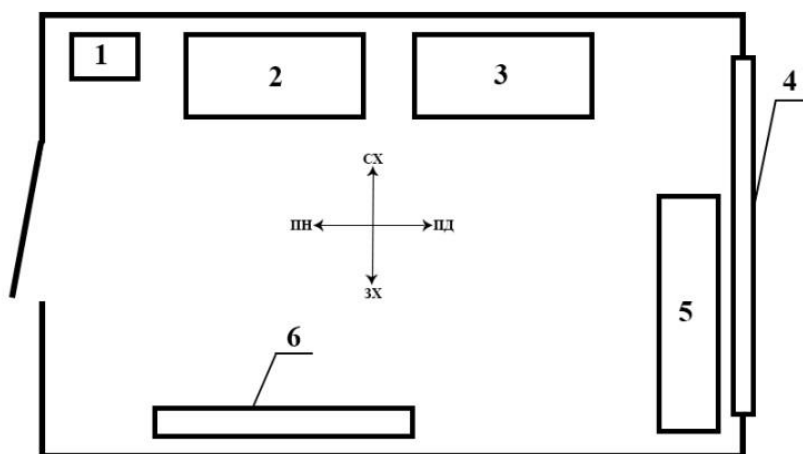
Проаналізувавши температурний режим у лабораторії можна зробити висновок, що мікроклімат в лабораторії не відповідає вимогам санітарних норм ДСН 3.3.6.042-99. Необхідно підвищити температуру повітря в холодну пору року на 6-9 °С.

Таблиця 4.1 – Мікроклімат лабораторії та допустимі значення згідно ДСН 3.3.6.042-99 [78]

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Вимір.	Доп.	Вимір.	Доп.	Вимір.	Доп.
Холодний	15	21...24	69	<75	0,15	<0,2
Теплий	24	21...28	53	55	0,2	0,1...0,3

Рівні шуму, ультразвуку та інфразвуку мають відповідати вимогам [79], а загальної і місцевої вібрації – [80].

Схематичне зображення лабораторії, у якій проводились дослідницькі роботи, а також розташування всіх елементів представлено на рис. 4.1. У даній кімнаті відбувалась підготовка зразків, проведення експерименту на приладі для визначення критичних температур МП і кількісного визначення ступеня відновлення форми.



1 – рукомийник; 2,3 – письмовий стіл; 4 – вікно; 5 – стіл з приладом; 6 – книжкова шафа

Рисунок 4.1 – Схема кімнати № 413, в якій виконувалась науково-дослідницька робота

Також були виміряні параметри приміщення, значення яких наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2 – Параметри приміщення

Розміри лабораторії			Розміри вікна	
ширина, м	довжина, м	висота, м	ширина, м	висота, м
5	7	3,5	2,6	2,3

Кімната має площу 35 м^2 , об'єм $= 122,5 \text{ м}^3$. В кімнаті працює троє людей, тому на одну людину приходить $11,66 \text{ м}^2$ площі та $40,83 \text{ м}^3$ об'єму. За вимогами ДСанПіН 3.3.2-007-98 [81] на одну людину повинно приходитись не менше 6 м^2 площі та 20 м^3 об'єму. Виходячи з цього, параметри приміщення відповідають нормам.

4.2.3 Вимоги до організації робочих місць

Організація, облаштування та оснащення робочих місць мають відповідати ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009 [82]. Робочі місця можуть бути:

- стаціонарними або нестаціонарними;
- постійними або непостійними (тимчасовими).

Обробка результатів досліджень проводилась у кімнаті № 449 Інституту Металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ. Таке робоче місце є стаціонарним та непостійним. Робоче місце повністю відповідає вимогам ДСТУ 7234:2011 [83].

4.2.4 Вимоги до вентиляції

У процесі дослідження використовувались кислоти, тому для запобігання розповсюдження шкідливих речовин по об'єму приміщення лабораторія оснащена загальнообмінною та місцевою вентиляціями.

При протравленні зразків готувався розчин з наступною сумішшю кислот: $45 \% \text{ HNO}_3$ (азотна кислота), $5 \% \text{ HF}$ (плавикова кислота), $50 \% \text{ H}_2\text{O}$.

Азотна кислота є отруйною й належить до речовин 3 класу небезпечності – її пари викликають подразнення дихальних шляхів. Гранично допустима концентрація (ГДК) HNO_3 у повітрі робочої зони складає 2 мг/м^3 (смертельна концентрація в повітрі $(5000\text{--}50000) \text{ мг/м}^3$) [74].

Плавикова кислота відноситься до речовин 2 класу небезпечності, володіє подразнювальною дією на шкіру та слизові оболонки очей, також проявляє мутагенну дію на організм людини. ГДК HF становить $0,1 \text{ мг/м}^3$ (смертельна концентрація в повітрі $(500\text{--}5000) \text{ мг/м}^3$) [74].

У більшості випадків дія шкідливих речовин сумується (адитивна дія). Якість повітря буде відповідати встановленим нормативам за наступних умов:

$$C_1/\text{ГДК}_1 + C_2/\text{ГДК}_2 + C_3/\text{ГДК}_3 + \dots + C_n/\text{ГДК}_n \leq 1. \quad (4.1)$$

4.2.5 Загальні вимоги електробезпеки

Електричне обладнання, що застосовується у виробничих процесах, у тому числі технологічне, механічне і допоміжне, відповідає вимогам [76, 84]. Підключення та вмикання мережі живлення устаткування, спостереження за його справним станом, а також ремонт проводиться під керівництвом електротехнічного персоналу, що має III групу допуску. Металеві частини всіх видів електричного обладнання, які в процесі експлуатації опиняються під напругою, надійно заземлені. Кожна одиниця електричного обладнання має окремий провід заземлення, який приєднується до магістралі заземлення. Вимоги до виконання захисного заземлення на всіх видах електричного обладнання відповідають вимогам [85].

Допуск осіб до виконання досліджень на установках здійснювався після їх ознайомлення з технічною документацією і проведення інструктажу з експлуатації обладнання та охорони праці.

Перед початком роботи електричне обладнання обов'язково перевіряється на відсутність замикання, оголених струмоведучих частин, справність ізоляції,

цілісність проводів та кабелів живлення, а також справність пристроїв (компонентів) систем безпеки праці (блокувальних пристроїв тощо) згідно з [86, 87].

4.2.6 Захист від теплового випромінювання

При виливанні металевого злитку має місце не тільки видиме світло, а також інфрачервоне й ультрафіолетове випромінювання. Нагріті до $\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ тіла виділяють інтенсивне інфрачервоне випромінювання. При досягненні тілом $\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C} - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ до вже існуючого інфрачервоного випромінювання додається видиме світло. При температурі вищій за $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ з'являється ультрафіолетове випромінювання.

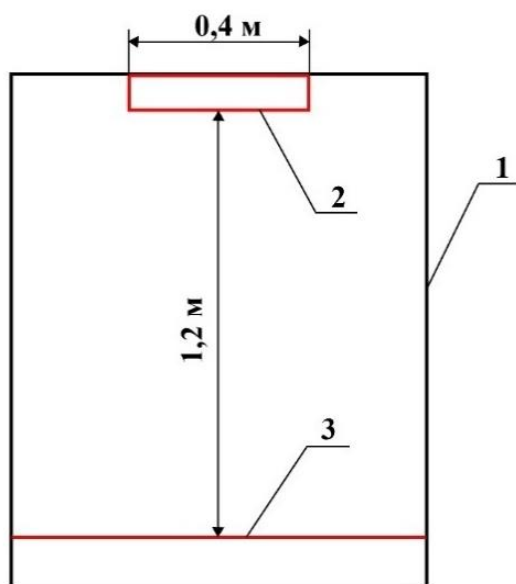
Інтенсивність теплового випромінювання в оптичному діапазоні на постійних робочих місцях не повинна перевищувати наступних величин (табл. 4.3):

Таблиця 4.3 – Допустима інтенсивність теплового випромінювання в оптичному діапазоні [78]

Зона спектра	Довжина хвилі	Допустима інтенсивність теплового випромінювання, Вт/м^2	Зона спектра	Довжина хвилі, мкм	Допустима інтенсивність теплового випромінювання, Вт/м^2
Ультра-фіолетова	0,22 – 0,28	0,001	Інфра-червона	0,76 – 1,4	100
	0,28 – 0,32	0,05		1,4 – 3	120
	0,32 – 0,4	10		3 – 5	150
				5	120

4.3 Розрахунок продуктивної вентиляційної системи

При проведенні дослідів, а саме для протравлення зразків використовувались агресивні кислоти, тому доцільно застосовувати місцеву вентиляцію. Вона повинна забезпечувати необхідну чистоту повітря на робочому місці, запобігати розповсюдженню шкідливих речовин по об'єму приміщення та не заважати виконанню технологічних операцій. Схема місцевої вентиляції лабораторії № 450 Інституту Металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАНУ показана на рис. 4.2.



1 – робочий корпус витяжної шафи, 2 – витяжний отвір; 3 – робоча поверхня

Рисунок 4.2 – Схема місцевої вентиляції (витяжної шафи), встановленої в лабораторії № 450

У даному розділі доцільно провести розрахунок об'єму повітря, яке необхідно видалити місцевою вентиляцією (L_M). Його визначають, виходячи із заданої швидкості всмоктування біля джерела виділення шкідливих речовин, характеристики спектру швидкостей всмоктування для певної конструкції всмоктувального отвору та наявності поверхонь, що огорожують зону всмоктування. У цьому випадку необхідно керуватись наступною формулою:

$$L_M = 3600 \cdot F_0 \cdot V_0, \quad (4.2)$$

де F_0 – площа відкритого перерізу витяжного отвору відсмоктувача, м^2 ;

V_0 – швидкість всмоктування повітря у цьому прорізі, м/с .

Для вентиляції F_0 розраховується наступним чином:

$$F_0 = \frac{\pi D^2}{4} = \frac{3,14 \cdot 0,4^2}{4} = 0,125 \text{ м}^2 \quad (4.3)$$

Для витяжних пристроїв з гострими краями найпростішої форми (для округлих та квадратних отворів без екрана) швидкість всмоктування повітря розраховується за формулою (4.4):

$$V_0 = V_X (X/d)^2, \quad (4.4)$$

де d – діаметр округлого отвору, який умовно може дорівнювати квадрату швидкості, м ;

V_X – задана швидкість повітря у зоні, де виконується робота на відстані X (м) від центра всмоктуючого отвору.

V_X для вентиляційної шафи, яка встановлена в лабораторії, має бути $0,5 \text{ м/с}$.

Згідно до вищезазначеної формули, отримуємо:

$$V_0 = 0,5 \cdot (1,2/0,4)^2 = 4,5 \frac{\text{м}}{\text{с}}. \quad (4.5)$$

Враховуючи попередні розрахунки, маємо:

$$L_M = 3600 \cdot 0,125 \cdot 4,50 = 2025 \text{ м}^3/\text{год}. \quad (4.6)$$

Отже, згідно з проведеними розрахунками, об'єм повітря, який необхідно видалити місцевою вентиляцією, складає 2025 м³/год.

4.4 Вимоги безпеки в надзвичайних ситуаціях

До видів небезпеки, що можуть статися на виробництві, належать:

- пожежа;
- вибух (усередині обладнання, будівлях або навколишньому середовищі);
- розрив або зруйнування обладнання;
- викид шкідливих речовин;
- сполучення перелічених видів небезпеки [88, 89].

З метою запобігання виникненню та ліквідації надзвичайних (аварійних) ситуацій на підприємстві має бути план локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій у відповідності до положення [88].

4.4.1 Пожежна безпека

Згідно з класифікацією пожеж, пов'язаних з аваріями електроустановок, можливі наступні класи пожеж: Д (метали та їх сплави) та Е (електроустановки). Отже, необхідно забезпечити робоче приміщення наступними вогнегасними засобами: порошковими засобами (для пожеж класу Д необхідна спокійна подача на поверхню горіння), галоїдовуглеводними або СО₂-вогнегасниками.

При організації технологічного процесу потрібно дотримуватись всіх вимог електростатичної іскробезпеки. Необхідно також забезпечення аварійного зливання пожежонебезпечних рідин й аварійне втручання горючих газів із апаратури. Приміщення обладнане засобами колективного та індивідуального захисту людей від небезпечних факторів пожежі та протидимного захисту.

План евакуації в разі виникнення пожежі наведено на рисунку 4.3.

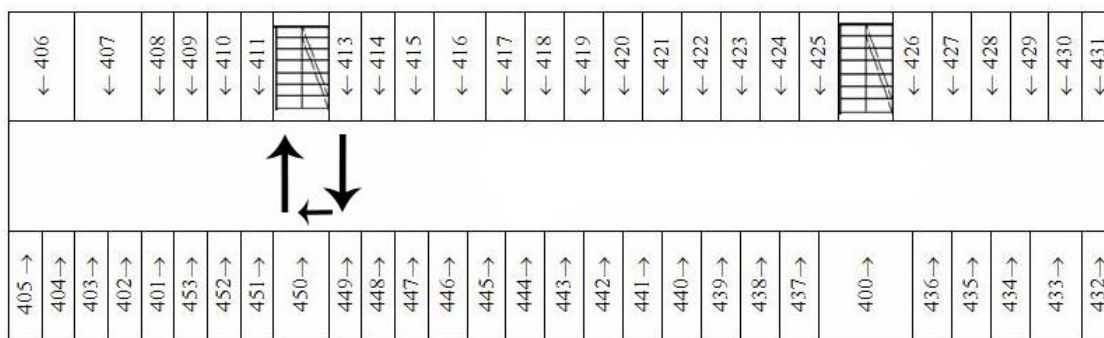


Рисунок 4.3 – План евакуації

4.4.2 Безпека в аварійних ситуаціях

У випадку пробою електричної напруги на корпус агрегату необхідно відключити рубильник і довести до відома про це майстра або начальника дільниці.

У випадку потрапляння працівника під напругу, необхідно відключити електродуговий агрегат від мережі, покласти потерпілого на дерев'яний настил, підклавши під голову ватник, викликати лікаря за телефоном 103.

У випадку загорання агрегатів необхідно відключити рубильник і приступити до гасіння пожежі за допомогою вогнегасника.

Кожен робітник і службовець, що виявив пожежу або загорання, зобов'язаний:

- негайно сповістити про це в заводську пожежну охорону за телефоном 101;
- приступити до гасіння вогню пожежі наявними на дільниці засобами пожежогасіння (вогнегасник, пісок, пожежний кран тощо);
- викликати до місця пожежі посадових осіб (начальника цеху, дільниці).

У випадку одержання травми необхідно довести до відома про це майстра, начальника дільниці та звернутися в медпункт.

4.5 Висновки до розділу 4

У даному розділі проаналізовані шкідливі й небезпечні фізичні, хімічні та психофізіологічні фактори, що можуть виникати при проведенні науково-дослідницької роботи;

1) Виробниче обладнання, що застосовується в використаних технологічних процесах, відповідає загальним вимогам державного нормативного акту з охорони праці ДНАОП 0.00-1.21-98;

2) В ході проведення експериментальних досліджень не були використані всі необхідні способи колективного захисту; а саме, в процесі шліфування зразків конструкцією установки не передбачений огорожувальний пристрій, що захищав би оператора від іскор, які утворюються у процесі механічного зняття товстого шару ZrO_2 ;

3) Встановлено, що мікроклімат в лабораторії не відповідає вимогам санітарних норм ДСН 3.3.6.042-99. Необхідно підвищити температуру повітря в холодну пору року на 6-9 °С;

4) Рівні шуму, ультразвуку та інфразвуку мають відповідати вимогам ДСН 3.3.6.037-99, а загальної і місцевої вібрації – ДСН 3.3.6.039-99.

5) Згідно проведеного розрахунку вентиляційної системи, об'єм повітря, який необхідно видалити місцевою вентиляцією, складає 2025 м³/год.

5 РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

5.1 Опис ідеї проекту

Даний розділ присвячено реалізації першого етапу розроблення стартап-проекту, а саме висвітленню маркетингових аспектів створення стартапу: відбору ідей, створенню концепції продукту, визначення перспектив ринкової реалізації проекту та розроблення маркетингової стратегії. Завдання розділу полягає в маркетинговому аналізі перспектив реалізації запропонованих магістрантом науково-технічних рішень та пропозицій, оцінювання можливостей їх ринкового впровадження.

Ідея стартапу полягає у розробці повністю біосумісних матеріалів, що володіють ефектом пам'яті форми. Потенціалом для стартап-проекту володіють загартовані від 1100 °C сплави, що повністю складаються з біосумісних металів, у даному випадку – з цирконію та танталу (рис.5.1).



Рисунок 5.1 – Зовнішній вигляд виливку Zr-Ta

Дослідження функціональних характеристик сплавів системи Zr-Ta ще тривають, тому оцінку ринкової спроможності на даний момент можна дати в обмеженому вигляді.

Таблиця 5.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди користувача
Розробка нових смарт-матеріалів, які володіють ефектом пам'яті форми	1. Медицина	Використання конструкцій із повністю біосумісних компонентів, що мінімізує алергічні реакції, зменшення вартості виробу
	2. Авіаційна галузь	
	3. Зажимні інструменти	
	4. Теплова сигналізація	

У таблиці 5.2 наведений порівняльний аналіз гірших, нейтральних та сильних показників стартап-проекту. W – слабка сторона, N (нейтральна сторона), S (сильна сторона).

Таблиця 5.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			
		Наш проект	Конкурент 1 TiNiAerospace	Конкурент 2 TiNi Alloy Company	Конкурент 3 Memory Corporation
1	Собівартість матеріалів	Дешевший	Дорожчий	Дорожчий	Дорожчий
		S	W	W	W
2	Ступінь біосумісності	Висока	Низька	Низька	Низька
		S	W	W	W
3	Складність виробництва	Стандартна	Стандартна	Стандартна	Стандартна
		N	N	N	N
4	Функціональні характеристики	Потребують вдосконалення	Стандартна	Стандартна	Стандартна
		W	S	S	S

Продовження табл. 5.2

№	Техніко-економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			
		Наш проект	Конкурент 1 TiNiAerospace	Конкурент 2 TiNi Alloy Company	Конкурент 3 Memory Corporation
5	Екологічність	Витратні матеріали	Витратні матеріали	Витратні матеріали	Витратні матеріали
		W	W	W	W

В таблиці 5.3 перераховані технології, які були використані для виготовлення та термічної обробки досліджуваних зразків.

Таблиця 5.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

Технології реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
Технологія виплавлення виливків у вакуумно-дуговій печі	Технологія існує	Доступна
Відпал від температури 1100 °C та гартування у крижану воду	Технологія існує	Доступна
Виготовлення кінцевих конструкцій з напівфабрикатів	Технологія існує	Доступна

Даний стартап-проект є перспективним та технологічно здійсненним, адже його недоліки можуть бути усунені при подальших дослідженнях. Функціональними властивостями смарт-матеріалів можна керувати, додаючи легуючі елементи та незначної зміни хімічного складу. У якості легуючих елементів можна обрати такі біосумісні метали, як Ti, Nb, Hf та ін.

Динаміку розвитку смарт-матеріалів за останні 30 років можна простежити в унікальних діаграмах проф. С. Мислова (див. розділ 1, рис. 1.4, 1.5). З графіків

видно, що попит на матеріали з ЕПФ у останні роки збільшується. Країнами-лідерами є Японія, США, Китай, Росія, Канада, Німеччина, Корея, Франція, Великобританія, Австралія.

Таблиця 5.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних виробників, од	1. TiNiAerospace 2. TiNi Alloy Company 3. Memory Corporation
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	-
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає [13]
4	Наявність обмежень для входу	Відсутні
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	-
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	-

У табл. 5.5 наведено потенційні групи клієнтів, їх характеристики, та сформований орієнтовний перелік вимог до товару для кожної групи.

Таблиця 5.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Біосумісність конструкцій з людським організмом	Компанії, які зацікавлені у розширенні свого асортименту або заміні TiNi-сплавів за нові, повністю біосумісні.	Стандарти, технічні регламенти, специфікації, обсяги закупок, умови експлуатації.	Повна біосумісність, Низька вартість конструкції.

Проведена оцінка стартап-проекту свідчить про вихід на ринок може бути цілком вдалим.

Після визначення потенційних груп клієнтів проведено аналіз ринкового середовища. Розроблені таблиці факторів загроз та можливостей реалізації проекту, результати показані у табл. 5.6 та 5.7.

Таблиця 5.6 – Фактори загроз стартап-проекту

№	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Нестабільність політичної та економічної ситуації	Зменшення попиту й інвестування	Приймання участі у державних та міжнародних програмах для залучення додаткових інвестицій
		Зменшення кількості енергетичних та матеріально-технічних ресурсів, ріст цін на сировину.	Перехід на альтернативні види джерел енергії

Таблиця 5.7 – Фактори можливостей стартап-проекту

№	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Зменшення собівартості товару	Зменшення кількості витратних матеріалів за рахунок зміни конструкцій; падіння цін на сировину на світовому ринці	Збільшення обсягу виробництва, збільшення прибутку
2	Повна відсутність алергічних реакцій на матеріал (після клінічних досліджень)	Збільшення кількості бажаючих використовувати саме наші конструкції для імплантації в організм	Збільшення обсягу виробництва, обсягу продажу та прибутку

Фінальним етапом ринкового аналізу можливостей впровадження проекту є складання SWOT-аналізу (матриці аналізу сильних (Strength) та слабких (Weak) сторін, загроз (Troubles) та можливостей (Opportunities) на основі виділених ринкових загроз та можливостей, та сильних і слабких сторін. (табл. 5.8).

Таблиця 5.8 – SWOT-аналіз стартап-проекту

Сильні сторони	Слабкі сторони
1. Повна біосумісність; 2. Зменшення алергічних реакцій при імплантації; 3. Нижча собівартість сировини.	- більш високі характеристичні температури МП, ніж у нітинолу; - необхідність проведення подальших досліджень й вдосконалення функціональних характеристик, створення прототипу - необхідний надзвичайно точний хімічний склад матеріалу.
Можливості	Загрози
- здатність прийняти участь в міжнародних наукових проектах, направлених на розробку та подальші дослідження сплавів Zr-Ta; - можливість співпраці з компаніями, що вже виробляють смарт-матеріали.	- технологічна складність, пов'язана з необхідністю точного хімічного складу; - зменшення попиту на ринку смарт-матеріалів.

Дослідження загартованих сплавів на основі системи Zr-Ta досі триває, тому оцінити ринкову спроможність та створити маркетингову модель товару неможливо. В дисертаційній роботі було досліджено вплив концентрації танталу на функціональні характеристики сплавів системи Zr-Ta, визначені характеристичні температури МП, що є однією з найважливіших характеристик смарт-матеріалів з пам'яттю форми. Дослідження системи Zr-Ta буде продовжуватись, тому цей матеріал є потенційно перспективним для використання в якості матеріалу медичного призначення.

5.2 Висновки до розділу 5

1) Проведена оцінка ринкових можливостей стартап-проекту «розробка біосумісних сплавів з ефектом пам'яті форми на основі системи Zr-Ta»;

2) Впровадження проекту є перспективним, зважаючи на збільшення конкуренції у даній області. Проект потребує подальших досліджень для проведення повної оцінки його ринкових спроможностей.

ВИСНОВКИ

1. Отримані методом мікроструктурного оптичного аналізу зображення поверхневого рельєфу зразків свідчать про те, що загартовані сплави із вмістом 6 ат.% та 10 ат.% танталу мають характерну для мартенситної фази структуру;

2. За результатами рентгенофазового аналізу встановлено утворення наступних фаз: α' -фази – в сплавi $Zr_{94}Ta_6$; α'' -, β - і ω -фаз – в сплавi $Zr_{90}Ta_{10}$ та β - і ω -фази – в сплавi $Zr_{86}Ta_{14}$; уширення дифракційних піків на рентгенограмі сплаву з 10 ат.% танталу можна пояснити напруженим станом матеріалу, який виникає при конкурентному утворенні і рості α'' - і ω -фаз з аустенітної матриці β -фази, внаслідок чого відбувається накладання піків;

3. За даними мікродюрOMETричного аналізу встановлено, що середня мікротвердість мартенситної ГЦУ α' -фази складає $(3 \pm 0,3)$ ГПа, мартенситної орторомбічної α'' -фази – $(2,9 \pm 0,3)$ ГПа, ОЦК β -фази – $(3,85 \pm 0,3)$ ГПа, гексагональної ω -фази – $(5,2 \pm 0,3)$ ГПа;

4. При проведенні експерименту методом трьохточкового вигину було виявлено наявність ефекту пам'яті форми у сплавi $Zr_{94}Ta_6$ та встановлено характеристичні температури прямого та оберненого МП: для прямого перетворення $M_S = 160$ °C, $M_F = 80$ °C; для оберненого перетворення $A_S = 270$ °C, $A_F = 320$ °C. Коефіцієнт відновлення форми на перших 10 циклах складає 85-90 %;

5. Проведений аналіз санітарних норм встановив майже повну відповідність параметру мікроклімату та організації робочого місця встановленим нормам. Рекомендовано підвищити температуру на 6-9 °C. «Охорона праці та безпека в надзвичайних ситуаціях» проведено розрахунок вентиляційної системи. Об'єм повітря, який необхідно видалити місцевою вентиляцією, складає 2025 м³/год;

6. Розроблена та запропонована ідея стартап-проекту «Розробка біосумісних сплавів з ефектом пам'яті форми на основі системи Zr-Ta» та проведена оцінка його ринкових можливостей; впровадження проекту є перспективним.

CONCLUSIONS

1) Microstructural analysis indicates that $\text{Zr}_{94}\text{Ta}_6$ and $\text{Zr}_{90}\text{Ta}_{10}$ quenched samples have characteristic martensitic surface structure;

2) Results of X-ray diffraction analysis established the formation of the following phases: α' -phase in the $\text{Zr}_{94}\text{Ta}_6$ alloy; α' -, β - and ω -phases in $\text{Zr}_{90}\text{Ta}_{10}$ alloy; β - and ω -phases in $\text{Zr}_{86}\text{Ta}_{14}$ alloy; broadening of X-ray diffraction peaks of the $\text{Zr}_{90}\text{Ta}_{10}$ alloy can be explained by stress state arising in material due to competitive formation and growth of α' - and ω - phases from the β -phase austenitic matrix;

3) According to the microhardness test, it was found that the average microhardness is equal $(3 \pm 0,3)$ GPa for the hcp α -phase, $(2,9 \pm 0,3)$ GPa for the orthorhombic α' -phase, (3.85 ± 0.3) GPa for the bcc β -phase, (5.2 ± 0.3) GPa for hexagonal ω -phase;

4) The technique of three-point bending showed the presence of shape memory effect in the quenched $\text{Zr}_{94}\text{Ta}_6$ alloy and the characteristic temperatures of forward and reverse MT are: $M_S = 160$ °C, $M_F = 80$ °C for direct transformation; $A_S = 270$ °C, $A_F = 320$ °C for reverse transformation. The coefficient of shape recovery for first 10 cycles is 85-90%;

5) Within the framework of the section "Safety and health protection in emergency situations" the calculation of the ventilation system was carried out. The volume of air to be removed by local ventilation is 2025 m³/h. Analysis of sanitary norms has established that the microclimate parameter and the organization of the workplace almost complete to the established norms. It is recommended to increase the temperature by 6-9 ° C;

6) The idea of a startup project "Development of biocompatible functional alloys with shape memory effect based on Zr-Ta system" was developed and its market opportunities were considered; project implementation is promising.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кедровский С.Н. Сплавы на основе Zr—Nb – перспективные функциональные материалы / С.Н. Кедровский, Ю.Н. Коваль, В.Н.Слепченко // Металлофиз. новейшие технол. – 2014. – Т. 36, No 12. – С. 1651—1659 ;
2. Курдюмов Г.В. Общие закономерности фазовых превращений в автектоидных сплавах / Г.В. Курдюмов // Известия Академии наук. Серия химическая. 1936. – №2. – С. 271;
3. Сплавы с эффектом памяти формы / К. Ооцука, К. Симидзу, Ю.Судзуки [и др.]; под ред. Фунакубо Х. – М.: Металлургия, 1990. – 220 с.;
4. Гуляев А.П. Металловедение / А.П. Гуляев. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
5. Лихачёв В.А. Эффект памяти формы / В.А. Лихачёв // Соросовский образовательный журнал. – №3. – 1997. – С. 107-114;
6. Эстрин Э.И. Мартенситные превращения / Э.И. Эстрин, В.А. Лободюк. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 352 с.
7. Коваль Ю.Н. Деформационные и релаксационные явления при мартенситных превращениях / Ю.Н.Коваль, В.А.Лободюк. – Наукова думка, 2010. – 55 с.;
8. Локализация мартенситной деформации на мезо- и макромасштабном уровнях в крупнозернистом и субмикрокристаллическом сплавах с памятью формы / Е.Ф. Дударев, Г.П. Колобов, Г.П Бакач [и др.] // Физическая мезомеханика 7. – 2004. – спец. выпуск, Ч.1. – С. 127;
9. Лободюк В.А. Эффект памяти формы и тонкая структура мартенсита / В.А. Лободюк. – М. : Металлургия, 1980;
10. Лободюк В.А. Влияние внешних воздействий на формирование тонкой структуры кристаллов мартенсита и её связь с эффектом памяти формы: автореф. дис. д.т.н. / В.А. Лободюк. – Киев: ИМФ НАНУ, 1983. – 30 с.;
11. Новые интеллектуальные материалы / Р. Бхавсар, И. Нитин, П. Вайдья [и др.] // Нефтегазовое обозрение. – 2008. – С. 38 – 49;
12. Muslov A. S. Superelastic alloys with shape memory effect in science, technology

- and medicine / S.A. Muslov V.A. Andreev, A.B. Bondarev , P.Y. Sukhochev // М.: Publishing House "Folium". – 2010. – P. 455;
13. Khmelevskaya I. Application of Thermomechanically Treated Ti-Ni SMA / I. Khmelevskaya, E. Ryklina, A. Korotitskiy // Dynamic Research of Shape Memory Alloys. Part 5. – 2015. – P. 33;
 14. Chemistry learner. – Режим доступа: <https://www.chemistrylearner.com/nitinol.html>. – Дата доступа: 13.03.2019;
 15. Функциональные материалы с эффектом памяти формы: учеб. пособие / М.Ю. Коллеров, Д.Е. Гусев, Г.В. Гуртовая [и др.] – М. – 2015. – С. 161;
 16. Use of Shape Memory Alloys in High Reliability Fastening Applications. – Режим доступа: <http://www.intrinsicdevices.com/history.html>. – Дата доступа: 21.05.17;
 17. Song H.Y. Covered retrievable expandable nitinol stents in patients with benign esophageal strictures: initial experience / H.Y. Jung, S.I. Park, S.B. Kim, D.H. Lee, S.G. Kang et al. // Radiology, Vol. 217 (2). – 2000. – P. 551–557;
 18. Beyersmann D. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms / D. Beyersmann, A. Hartwig // Arch. Toxicol. – 2008. – Vol. 82 (8). – P. 493–512;
 19. Hartwig A. Carcinogenicity of metal compounds: possible role of DNA repair inhibition / A. Hartwig // Toxicol. Lett. – 1998. – P. 102–103;
 20. Yamamoto A. Mutagenicity evaluation of forty-one metal salts by the umu test / A. Yamamoto, Y. Kohyama, T. J. Hanawa // Biomed. Mater. Res. – 2002. – Vol. 59 (1). – P. 176–183;
 21. Fletcher G. Toxicity, uptake, and mutagenicity of particulate and soluble nickel compounds / G. Fletcher, F. Rossetto, J. Turnbull, E. Nieboer // Environ. Health Perspect. – 1994. – Vol. 102. – P. 69–79;
 22. Kazantzis G. Role of cobalt, iron, lead, manganese, mercury, platinum, selenium, and titanium in carcinogenesis / G. Kazantzis // Environ. Health Perspect. – 1981. – Vol. 40. – P. 143–161;
 23. Lima P. Genotoxic effects of aluminum, iron and manganese in human cells and

- experimental systems: a review of the literature / P. Lima, M. Vaconcellos, R. Montenegro, et al. // *Hum. Exp. Toxicol.* – 2011. – Vol. 30 (10). – P. 1435–1444;
24. Yamamoto A. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells / A. Yamamoto, R. Honma, M. Sumita // *Biomed. Mater. Res.* – 1998. – Vol. 39 (2). – P. 331–340;
25. Andreasen G.F. An evaluation of 55 cobalt substituted Nitinol wire for use in orthodontics / G.F. Andreasen, T.B. Hilleman // *The Journal of the American Dental Association.* – 1971. – Vol. 82 (6) – P. 1373-1375;
26. Torrisi L. Physical characterization of endodontic instruments in NiTi alloys in: *Proceedings of the International Symposium on Shape Memory Materials* / L. Torrisi, G. Di Marco // *Materials Science Forum.* – 2000. – Vol. 327. – P. 75-78;
27. Parashos P. The diffusion of innovation in dentistry: a review using rotary nickel-titanium technology as an example / P. Parashos, H.H. Messer // *Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology, Oral Radiology and Endodontology.* – 2006. – Vol. 101 (3). P. 395-401;
28. Hopkinson B. *Medical Applications for Shape-Memory Alloys (SMA)* / B. Hopkinson, J. Macierewicz, G. Beaton // Professional Engineering Publishing Ltd. – 1999. – UK – P. 17;
29. Medical Data International. – Режим доступа: <http://www.medicaldata.com>. – *Stent-Grafts: The Tortuous Road Ahead*;
30. Duerig T.W. *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys* / T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stökel, C.M Wayman // London : Butterworth-Heinemann. – 1990. – P. 512;
31. Hoh D.J. Shape memory alloys: metallurgy, biocompatibility, and biomechanics for neurosurgical applications / D.J. Hoh, B.L. Hoh, A.P. Amar, M.Y. Wang // *Neurosurgery.* – 2009. – Vol. 64 (5). – P. 199-214;
32. Tyagi S. Self- and balloon-expandable stent implantation for severe native coarctation of aorta in adults / S. Tyagi, S. Singh, S. Mukhopadhyay, U.A. Caul // *American Heart Journal.* – 2003. – Vol. 146 (5). – P. 920-928;

33. Coats L. New percutaneous treatments for valve disease / L. Coats, P. Bonhöffer // Heart. – 2007. – Vol. 93 (5). – P. 639-644;
34. Laborde J.C. Percutaneous implantation of the corevalve aortic valve prosthesis for patients presenting high risk for surgical valve replacement / J.C. Laborde // Eurointerv. – 2006. – Vol. 1. – P. 472-474;
35. Melzer A. in: Proceedings of the First International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies / A. Melzer, D. Stöckel // s.l. : Pacific Grove, California, USA. – 2000. – P. 401;
36. Koester R. Nickel and Molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis / R. Koester, D. Vieluf, M. Kiehn, M. Sommerauer, J. Khler, S. Baldus, et.al. // Lancet. – 2000. – Vol. 356 (9245). – P. 1895-1897;
37. Yamamoto A. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells / A. Yamamoto, R. Honma, M. Sumita / Biomed. Mater. Res. – 1998. – Vol. 39(2). – P. 331-340;
38. Geursten W. Biocompatibility of dental casting alloys / W. Geursten // Crit. Rev. Oral. Biol. Med. – 2002. – Vol. 13(1). – P. 71-84;
39. Rae T. The haemolytic action of particulate metals (Cd, Cr, Co., Fe, Mo, Ni, Ta, Ti, Zn, Co–Cr alloy) / Rae T. // J. Pathol. – 1978. – Vol. 125 (2). – P. 81–89;
40. Assad M. Comparative in vitro biocompatibility of nickel-titanium, pure nickel, pure titanium, and stainless steel: genotoxicity and atomic absorption evaluation / M. Assad, N. Lemieux, C. Rivard, L. Yahia // Bio-Med. Mater. Eng. – 1999. – Vol. 9 – P. 1–12;
41. Beyersmann D. Carcinogenic metal compounds: recent insight into molecular and cellular mechanisms / D. Beyersmann, A. Hartwig // Arch. Toxicol. – 2008. – Vol. 82 (8). – P. 493–512;
42. Hartwig A. Carcinogenicity of metal compounds: possible role of DNA repair inhibition / A. Hartwig // Toxicol. Lett. – 1998. – Vols. 102–103. – P. 235;
43. Yamamoto A. Mutagenicity evaluation of forty-one metal salts by the umu test. / A. Yamamoto, Y. Kohyama, T. Hanawa // J. Biomed. Mater. Res. – 2002. – Vol. 59 (1). – P. 176–183;

44. Fletcher G. Toxicity, uptake, and mutagenicity of particulate and soluble nickel compounds / G. Fletcher, F. Rossetto, J. Turnbull, E. Nieboer // *Health Perspect.* – 1994. – Vol. 102. – P. 69–79;
45. Шматко І.О. Основи медичного матеріалознавства / І.О. Шматко, Ю.О. Ляшенко. – Черкаси: Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, 2018. – 100 с.;
46. The electronic guide to the nickel issue. – Режим доступу: <http://www.teg.co.uk/nickel/index.php>. – Дата доступу: 1.04.2017. – The electronic guide to the nickel issue.
47. Канцерогенная опасность никеля и его соединений. – Режим доступу: <http://www.fesmu.ru/elib/Article.aspx?id=54589>. – Дата доступу: 1.04.2017. – Электронная библиотека ДГМУ.
48. Yamamoto A. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells / Yamamoto A., Honma R., Sumita M. J. // *Biomed. Mater. Res.* – 1998. – Vol. 39 (2). – P. 331–340;
49. Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys / W. Geurtsen // *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* – 2002. – Vol. 13 (1). – P. 71–84;
50. Matsuno H. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. / H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, T. Kawasaki // *Biomaterials.* – 2001. – Vol. 22 (11). – P. 1253–1262;
51. Messer R.L.W. Evaluations of metabolic activities as biocompatibility tools: a study of individual ions' effects on fibroblasts / R.L.W. Messer, L.C. Lucas // *Dent. Mater.* – 1999. – Vol. 15 (1). – P. 1–6;
52. Scarano A. Bone response to zirconia ceramic implants: an experimental study in rabbits / A. Scarano, F. Carlo, M. Quaranta, A. Piattelli // *J. Oral. Implantol.* – 2003. – Vol. 29 (1). – P. 8–12;
53. Eisenbarth E. Biocompatibility of [beta]-stabilizing elements of titanium alloys / E. Eisenbarth, D. Velten, M. Miller, R. Thull, et al. // *Biomaterials.* – 2004. – Vol. 25 (26). – P. 5705–5713;

54. Раков Э. Г. Цирконий. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Раков Э. Г. // Триптофан – Ятрохимия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – Т. 5. – С. 384-783;
55. Peuster M. Biocompatibility of corroding tungsten coils: in vitro assessment of degradation kinetics and cytotoxicity on human cells / M. Peuster, C. Fink, C. Schnakenburg // *Biomaterials*. – 2003. – Vol. 24 (22). – P. 4057–4061;
56. Mazus B. Tungsten particle-induced nicking of supercoiled plasmid DNA / B. Mazus, C. Krysiak, J. Buchowicz // *Plasmid*. – 2000. – Vol. 44 (1). – P. 89–93;
57. Koutsospyros A. A review of tungsten: from environmental obscurity to scrutiny / A. Koutsospyros, W. Braida, C. Christodoulatos, D. Dermatas, et al. // *Mater.* – 2006. – Vol. 136 (1). – P. 1–19;
58. Lide D. Handbook of chemistry and physics / D. Lide // Boca Raton, FLCRC Press. – 2009. – P. 464;
59. Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys / Geurtsen W. // *Crit. Rev. Oral Biol. Med.* – 2002. – Vol. 13 (1). – P. 71–84;
60. Kazantzis G. Role of cobalt, iron, lead, manganese, mercury, platinum, selenium, and titanium in carcinogenesis / Kazantzis G. // *Environ. Health Perspect.* – 1981. – Vol. 40. – P. 143–161;
61. Yamamoto A. Cytotoxicity evaluation of 43 metal salts using murine fibroblasts and osteoblastic cells / A. Yamamoto, R. Honma, M. J. Sumita // *Biomed. Mater. Res.* – 1998. – Vol. 39 (2). – P. 331–340;
62. Matsuno H. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium / H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo, et al. // *Biomaterials*. – 2001. – Vol. 22 (11). – P. 1253–1262;
63. Eisenbarth E. Biocompatibility of [beta]-stabilizing elements of titanium alloys / E. Eisenbarth, D. Velten, M. Miller, R. Thull, et al. // *Biomaterials*. – 2004. – Vol. 25 (26). – P. 5705–5713;
64. Oppenheimer B.S. Carcinogenic effect of metals in rodents / B.S. Oppenheimer, E.T. Oppenheimer, I. Danishefsky, A.P. Stout, M. Willhite // *Cancer Res.* – 1956. – Vol. 16. – P. 439–441;

65. McGregor D. Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies a report of an IARC monographs programme meeting / D. McGregor, R. Baan, C. Partensky, J. Rice, J. Wilbourn // Eur. J. Cancer. – 2000. – Vol. 36 (3). – P. 307–313;
66. Tantalum: physical properties. – Режим доступу: <https://www.webelements.com/tantalum/>. – Дата доступу: 9.01.2019 ;
67. Calculated Ta-Zr phase diagram. – Режим доступу: <http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/tazr.htm>. – Дата доступу – 2.02.2019. – MTDATA – Phase Diagram Software from the National Physical Laboratory;
68. Williams D.E. The ω -Phase as an Example of an Shear Transformation / D.E. Williams, R.J. Jackson, W.L. Larsen // Trans. AIME. – 1962. – V.224. N 4. – P. 751–756;
69. Pease L.F. Some modifications in the diagram for the tantalum-zirconium system / L.F. Pease, J.H. Brophy // Trans. AIME. – 1963. – V. 227. N 5. – P. 1245–1249;
70. Добромислов А.В. Образование орторомбической α' -фазы в сплавах системы / А.В. Добромислов, Н.И. Талуц, А.П. Егоров // ФММ. – 1996. – Т.82, вып. 1. – С. 128–133;
71. Современная исследовательская инфраструктура Российской Федерации. Каталог оборудования центров коллективного пользования. – Режим доступу: http://www.ckprf.ru/ckp/equipped/?SECTION_ID=3275&ELEMENT_ID=253017. – Дата доступу: 1.04.2017. – Современная исследовательская инфраструктура Российской Федерации;
72. Оборудование. – Режим доступу: <http://www.vnipp.ru/oborudovanie/>. – Дата доступу: 13.03.2019. – Оборудование
73. Арбузов И.А. Установка для количественного измерения степени восстановления формы / И.А. Арбузов, Ю.Н. Коваль, В.В. Мартынов, Л.Г. Хандрос // А.6. № 409124, 1973;
74. Ткачук К.Н. Основи охорони праці / К. Н. Ткачук, М. О. Халімовський, В. В. Зацарний, Д. В. Зеркалов, Р. В. Сабарно, О. І. Полукаров, В. С. Коз'яков,

- Л.О. Мітюк. – Київ, «Основа». – 2006. – С. 15;
75. ГОСТ 12.3.002-75. Процессы производственные. Общие требования безопасности;
76. ДНАОП 0.00-1.21-98. Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів;
77. ДБН В.2.5-67:2013. Опалення, вентиляція та кондиціонування;
78. ДСН 3.3.6.042-99 - Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень;
79. ДСН 3.3.6.037-99. Санітарні норми виробничого шуму, ультразвуку та інфразвуку;
80. ДСН 3.3.6.039-99. Державні санітарні норми виробничої загальної та локальної вібрації;
81. ДСанПіН 3.3.2-007-98 - Про затвердження Правил охорони праці під час експлуатації електронно-обчислювальних машин;
82. ДСТУ ГОСТ 12.2.061:2009. ССБТ. Оборудование производственное. Общие требования безопасности к рабочим местам.
83. ДСТУ 7234:2011. Дизайн і ергономіка. Обладнання виробниче. Загальні вимоги дизайну та ергономіки.
84. НПАОП 28.0-1.37-14. Правила охорони праці при нанесенні металопокриттів.
85. ПУЕ-2017. Правила улаштування електроустановок. – К.: Міненерговугілля України, 2017. – 617 с.
86. ДСТУ EN 954-1:2003. Безпечність машин. Елементи безпечності систем керування. Частина 1. Загальні принципи проектування.
87. ДСТУ EN ISO 13849-1:2016. Безпечність машин. Деталі систем управління, пов'язані з забезпеченням безпеки. Частина 1. Загальні принципи проектування.
88. Положення щодо розробки планів локалізації та ліквідації аварійних ситуацій і аварій, № 424/3717 від 30.06.1999 р.
89. ДСТУ 3273-95. Безпечність промислових підприємств. Загальні положення та вимоги.